Ueber Wismutoxydul

und seine Salze.

Mit einem Anhang:

Neue quantitative Methoden.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde eines

Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

FRANZ TREUBERT,

Adjunkt der landwirtschaftlichen Zentralversuchsstation
an der K. Technischen Hochschule zu München.

Referent:	Korreferent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.	Prof. Dr. Andreas Lipp.

MÜNCHEN 1909.

Druck von Franz X. Seitz, München, Buttermelcherstr. 16.

Ueber Wismutoxydul

und seine Salze.

Mit einem Anhang:

Neue quantitative Methoden.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde eines

Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

ACAD
LAND BAU
BIBL.

Vorgelegt von

FRANZ TREUBERT,

Adjunkt der landwirtschaftlichen Zentralversuchsstation
an der K. Technischen Hochschule zu München.

Referent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

MÜNCHEN 1909.

Druck von Franz X. Seitz, München, Buttermelcherstr. 16.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554813_0105

VORLIEGENDE Arbeit wurde im chemischen Laboratorium des Staates, der im IV. Abschnitt beschriebene Teil im Laboratorium der landwirtschaftlichen Zentralversuchsstation der K. Technischen Hochschule in München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Dr. L. Vanino, auf dessen Anregung und unter dessen Anleitung diese Arbeit entstand, an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Inhalt.

Seite

Ueber Wismutoxydul und seine Salze 7

Einleitung S. 7—10. Veranlassung zur vorliegenden Untersuchung S. 8. Haupteinteilung S. 9.

I. Abschnitt. Ueber R. Schneiders Wismutoxydul 11

Geschichtliches S. 11. Darstellung des BiO nach Schneider S. 15. Untersuchungen über die Zusammensetzung des BiO S. 16. Ueber sein homogenes Aussehen S. 22. Ueber besondere charakteristische Eigenschaften desselben S. 25. Pyrophorisches Wismut S. 29. Schlussbemerkung S. 29.

II. Abschnitt. Ueber R. Schneiders Bismutostannate 31

Kurze »Uebersicht« seiner Abhandlung S. 31. »R. Schneiders Reaktion« und das kolloidale Wismut, die Auffassung R. Schneiders und Erklärung der tatsächlichen Vorgänge S. 34. Kritik seiner Darstellungsweise S. 36. Das von H. Schiff dargestellte Wismutostannat und Wismutoxydul S. 42.

III. Abschnitt. Ueber R. Schneiders Wismutsulfuret 46

Das Bismutosulfostannat S. 46. Wahre Zusammensetzung desselben S 47. Darstellung des Sulfurets S. 47. Seine Zusammensetzung S. 48. Einzelne Beobachtungen Das kolloidale Wismuttrisulfid S. 49. Schlussbemerkung.

IV. Abschnitt. Die Versuche von S. Tanatar und von H. Herz und A. Guttmann 50

Tanatars BiO, Darstellung und Eigenschaften S. 50. Sein Suboxyd enthält Metall S. 53 und wasser- und kohlensäurehaltiges Bi_2O_3 S. 54. Verhalten des Wismutoxyds (-Hydroxyd und -Karbonats) bei verschiedenen Temperaturen gegen Luft-Sauerstoff und -Feuchtigkeit S. 55. Folgerungen daraus S. 56. Das spezifische Gewicht des BiO ist dasjenige seiner Bestandteile S. 58 ebenso sein thermochemisches Verhalten S. 59. Das Bleisuboxyd und Kadmiumquadrantoxyd S. 60. Bemerkungen über das von Herz und Guttmann dargestellte Oxydul und Sulfuret S. 60.

Seite

Anhang. **Neue quantitative Methoden** 64

I. Bestimmung der Quecksilberoxydsalze mit unterphosphoriger Säure S. 64.

II. Bestimmung der Quecksilberoxydsalze mit phosphoriger Säure S. 66.

III. Trennung von Quecksilber- und Wismutsalzen mit unterphosphoriger Säure S. 67.

IV. Bestimmung des Wismuts mit alkalischer Formalinlösung S. 69.

V. Bestimmung des Bleis mit alkalischer Zinnchlorürlösung S. 70.

VI. Bestimmung des Goldes mit unterphosphoriger Säure S. 71.

DIE ersten Angaben über das Wismutsuboxyd erschienen im Anfang des vorigen Jahrhunderts, aber schon damals hat auch der Streit für und wider die Existenz desselben begonnen.

Berzelius[1]) (in der ersten Auflage seines Lehrbuches 1825) hält die Existenz des Wismutsuboxydes für erwiesen und vermutet, dass es auch Salze bildet. Seine mächtige Autorität mag — bis in die neueste Zeit herein — vorzugsweise dazu beigetragen haben, dass immer wieder neue Versuche zu seiner Darstellung unternommen wurden. Ihm gegenüber erhoben bereits Proust und Davy Widerspruch und erklärten das Suboxyd für ein Gemenge von Oxyd und Metall. Auf die noch spärlichen Beobachtungen jener Zeit folgten ausgedehnte Untersuchungen in grosser Zahl und es ist gewiss merkwürdig, dass die alte Streitfrage, ob eine eigenartige chemische Verbindung oder ein blosses Gemenge im Wismutoxydul vorliegt, trotzdem bis zum heutigen Tage — nach fast

[1]) »Wismut verbindet sich leicht mit dem Sauerstoff. a) In der Luft läuft es an der Oberfläche an und verwandelt sich in ein rotbraunes Suboxyd. Man erhält dieses ebenfalls, wenn das Metall bei gelinder Hitze in offener Luft geschmolzen wird. Es ist wenig untersucht. — Wenn Wismut mit saurem phosphorsauren Natron vor dem Lötrohr auf Kohle geschmolzen und darauf in der Reduktionsflamme erhitzt wird, so erhält man ein klares Glas, welches beim Erkalten eine schwarze Farbe annimmt. Dieses Verhalten scheint zu zeigen, dass das Suboxyd des Wismuts Salze bildet, wenigstens auf dem trockenen Wege.« Berzelius' Lehrbuch, übersetzt von Wöhler II, 1, S. 262 (1826). »Zu den Suboxyden gehören die Häutchen, welche sich nach und nach auf metallischem Blei, Zink, Arsenik, Wismut usw. bilden.« Ebenda I, 1, S. 181 (1825).

hundert Jahren — nicht endgültig zum Austrag gebracht werden konnte.

Dass hier Schwierigkeiten ganz besonderer Art vorliegen müssen, ist ohne weiteres klar. Hier schon soll angedeutet werden, dass selbst die Wismut-Literatur teilweise ungewöhnliche Schwierigkeiten bietet, welche im folgenden einige weitläufige, vielleicht lästige Ausführungen und häufige Wiederholungen notwendig machen werden. Welche besonderen experimentellen Schwierigkeiten die Wismutverbindungen darbieten, ist allgemein bekannt und die Klagen darüber, besonders über die Zersetzlichkeit der Wismutsalze durch Wasser, kehren häufig bei den Autoren wieder.

So schreibt A. E. Arppe[1]) im Jahre 1845, »wenn man die Sauerstoffverbindungen des Wismuts zum Gegenstand einer chemischen Untersuchung macht, wird man bald bemerken, dass es in bezug auf die Zusammensetzung dieser Körper ziemlich schwer hält, zu neuen und unzweifelhaften Resultaten zu gelangen«, und R. Schneider[2]) bemerkt im Anfang seiner grossen Veröffentlichung über das Wismutoxydul im Jahre 1853, »der Grund, weshalb gerade dem Wismut nur so selten ausführlichere Untersuchungen gewidmet worden sind, muss wohl hauptsächlich in der den meisten Salzen dieses Metalles zukommenden Eigenschaft gefunden werden, schon unter dem blossen Einfluss des Wassers Zersetzungen zu erleiden — ein Verhalten, aus welchem den Arbeiten über diesen Gegenstand allerdings sehr bedeutende, oft kaum zu beseitigende Schwierigkeiten erwachsen«.

Die nähere Veranlassung zu dieser erneuten Untersuchung der Methoden zur Darstellung des Wismutoxyduls gaben die im Anhang als »Neue quantitative Methoden« beschriebenen Versuche über die reduzierende Wirkung der unterphosphorigen Säure, alkalischer Zinnchlorür- und alkalischer Formaldehydlösung auf Quecksilber-, Blei- und insbesondere Wismutsalze. Es lag ursprünglich die Vermutung nahe, dass unter besonderen Umständen die Reduktion der Wismutsalze nur bis zum Oxydul gehen möchte, aber

---

[1]) Pogg. Ann. **64** (1845), 237.
[2]) Pogg. Ann. **88** (1853), 45.

alle Versuche, Wismutoxydul auf diese Weise darzustellen, blieben erfolglos, niemals konnte Oxydulbildung wahrgenommen werden, obwohl seine Darstellung unter den verschiedenartigsten Bedingungen versucht wurde. Die Reduktion ging stets bis zum Metall, welches als schwarze schwammige Masse oder als schwarzes Pulver ausfiel.[1]) Auch bei der Einwirkung von alkalischem Zinnchlorür auf Wismutsalze fiel stets metallisches Wismut aus, nicht, wie man bisher annahm, Wismutoxydul.[2])

Diese Beobachtungen stehen im schärfsten Widerspruch mit fast allem, was bisher über die Darstellung des Wismutoxyduls berichtet worden ist, namentlich aber mit der schon erwähnten grossen Abhandlung R. Schneiders, die unter allen Publikationen über diesen Gegenstand bei weitem die erste Stelle einnimmt. Er behauptet darin, dass er mittels Zinnchlorür in alkalischer Lösung Wismutsalze zu Oxydul reduziert habe, er habe nicht nur dieses in reinem Zustande, sondern auch Salze desselben (Stannate und ein Sulfuret) dargestellt. Gegen diese Behauptungen R. Schneiders war von keiner Seite Widerspruch erhoben worden, die Existenz des Wismutoxyduls wurde seitdem allgemein anerkannt.

Die unvereinbaren Widersprüche, die hier zutage treten und dazu die hervorragende Bedeutung von R. Schneiders Arbeiten bringen es naturgemäss mit sich, dass seine Abhandlung im folgenden vorzugsweise berücksichtigt und einer eingehenden Prüfung unterzogen wird.

Die vorliegende Abhandlung zerfällt in vier Abschnitte. Der

---

[1]) Homogen aussehende Gemenge von metallischem Wismut und Oxyd, welche Wismut und Sauerstoff in dem der Formel BiO entsprechenden Verhältnis enthalten und eine chemische Verbindung BiO leicht vortäuschen konnten, wurden dabei allerdings mit verschiedenen Reduktionsmitteln (z. B. alkalischem Formaldehyd) erhalten. Man wendet hiezu einfach nur so viel vom Reduktionsmittel an, dass $^1/_3$ des vorhandenen Wismuts als Metall ausgefällt wird. Nach dieser Regel verfuhren, unbewusst, sämtliche Darsteller des Wismutoxyduls.

[2]) Der schwarze Niederschlag, welcher sich bei der bekannten für Wismutsalze charakteristischen Reaktion mit alkalischer Zinnchlorürlösung bildet, wurde — auf grund von R. Schneiders Abhandlung — allgemein in allen Lehr- und Handbüchern als Wismutoxydul bezeichnet.

erste Abschnitt behandelt das Wismutoxydul, der zweite die Bismutostannate, der dritte die dem Wismutoxydul entsprechende Schwefelungsstufe des Wismuts, das Wismutsulfuret, und endlich ein vierter Abschnitt die in neuester Zeit ausgeführten Versuche zur Darstellung des Oxyduls und seiner Salze.

Es soll gleich hier als Ergebnis aller folgenden Untersuchungen vorausgeschickt werden: die Darstellung des Wismutoxyduls ist bis jetzt niemand gelungen; was man als Wismutoxydul bezeichnet hat, war stets ein Gemenge von Metall und Oxyd.

I. Abschnitt.

Ueber Wismutoxydul.

Geschichtliches.

Von den Versuchen zur Darstellung des Wismutoxyduls, welche in grosser Zahl und in verschiedener Weise ausgeführt wurden, sollen hier nur die wichtigeren angegeben werden.[1])

Versuche auf trockenem Wege. Berzelius[2]) gibt an: »in der Luft lauft das Wismut an der Oberfläche an und verwandelt sich in ein rotbraunes Suboxyd; man erhält dieses ebenfalls, wenn das Metall bei gelinder Hitze in offener Luft geschmolzen wird«. Thomson[3]) will Wismutsuboxyd erhalten haben durch Schmelzen von Wismut bei gelinder Temperatur an der Luft unter stetem Umrühren und Absieben des entstandenen grauen Pulvers von dem nichtoxydierten Metalle. Schon Heintz[4]) bezweifelt, dass auf diese Weise ein von Metall freies und gleichmässig zusammengesetztes Suboxyd erhalten werden könne. Wismut nehme, wenn es nicht einmal bis zum Schmelzen erhitzt wird, mehr Sauerstoff auf als der Formel des Suboxydes (BiO) entspricht.

Die Angaben von Berzelius und Thomson, metallisches Wismut könne sich an der Luft direkt in Oxydul verwandeln, sind blosse Vermutungen. Der Versuch lässt nichts wahrnehmen, was ihre Ansicht bestätigen könnte.

---

[1]) Eine gute Uebersicht über die älteren (vor 1853 angestellten Versuche) gibt R. Schneider, Pogg. Ann. **88**, 46 ff.; dieselbe ist hier mehrfach benutzt worden.

[2]) Lehrbuch der Chemie (übers. v. Wöhler 1826) II, 262.

[3]) Proceedings of the Glasgow Philos. Soc. 1841—42 pag. 4.

[4]) Pogg. Ann. **63** (1844) 55.

Wird nämlich feingepulvertes, metallisches Wismut bei allmählich zunehmender Temperatur (im Paraffin- oder Sandbad) an der Luft erhitzt, so färbt sich dasselbe zuerst grau, dann grüngelb und gelb, doch kann man jederzeit während des ganzen Verlaufes dieser Oxydation entweder mit der Lupe erkennen oder durch Schlämmen u. dgl. nachweisen, dass ein Gemenge von Metall und Oxyd vorliegt, so lange, bis sich endlich die ganze Masse in gelbes Oxyd verwandelt.

Heintz[1]) versuchte die Darstellung des Oxyduls durch Erhitzen von basisch oxalsaurem Wismutoxyd bis auf 200° bei Luftabschluss, also im wesentlichen nach der für die Darstellung des Bleisuboxydes gebräuchlichen Methode. Es entwich dabei Kohlensäure und wenig Kohlenoxydgas; der grauschwarze Rückstand, der noch Kohlensäure enthielt, war, nach Heintz, ein Gemenge von Wismut und kohlensaurem Wismutoxyd. — Derselbe erhitzte basisch phosphorsaures Wismutoxyd im Wasserstoffstrom. Es entstand Phosphorwismut. — Er suchte vergebens Wismutoxyd in einem Gemisch von Kohlensäure und Kohlenoxydgas zu reduzieren, während L. Gmelin[2]) nach seiner Angabe Wismutoxyd durch Erhitzen in Kohlenoxydgas zu Metall reduzierte. R. Schneiders[3]) Versuche, durch Erhitzen von weinsaurem Wismutoxyd und anderen Wismutsalzen im Wasserstoffstrom zum Oxydul zu gelangen, führten nicht zum Ziel. Im Jahre 1881 publizierten Muir, Hoffmeister und Robbs[4]) ihre Versuche, durch Reduktion höherer Oxyde im Kohlenoxyd- und Wasserstoffstrom Wismutsuboxyd zu erhalten. Aus ihrer Beschreibung des Aussehens der erhaltenen Produkte geht hervor, dass diese Substanzen keine einheitlichen Körper und schon mit blossem Auge als Gemenge erkennbar waren.

Alle Versuche, das BiO auf trockenem Wege darzustellen, sind entweder, nach Angabe der Autoren selbst, völlig misslungen oder sie gehen nicht über blosse Vermutungen hinaus. Erst im

---

[1]) Ebenda.
[2]) Dessen Handbuch II, 848.
[3]) Pogg. Ann. 88, 48.
[4]) Journal of the Chem. Soc. 39, 21 (1881).

Jahre 1901 berichtete S. Tanatar,[1]) er habe wirklich Wismutsuboxyd dargestellt, und zwar durch vorsichtiges Erhitzen von basisch oxalsaurem Wismut. Diese Darstellungsweise wird im vierten Abschnitt der vorliegenden Abhandlung näher besprochen werden.

Versuche zur Darstellung des Oxyduls auf nassem Wege — Arppe[2]) versuchte eine niedrigere Oxydationsstufe des Wismuts nach der Methode hervorzubringen, welche zuerst von Mitscherlich für die Darstellung des Kupferoxyduls angewendet wurde. Er mischte nämlich gesättigte Lösungen von Rohrzucker und salpetersaurem Wismutoxyd in gleicher Menge miteinander und versetzte mit Aetzkali bis zur alkalischen Reaktion. Durch Digestion bei einer Temperatur von 80° ging die weisse Farbe des Niederschlages allmählich in Schwarz über, während die Lösung sich rot färbte. Der schwarze Niederschlag bestand zum grössten Teil aus Wismutoxyd; auch metallisches Wismut schied sich leicht aus, besonders bei Ueberschuss von Kali und bei höherer Temperatur. R. Schneider[3]) hat Arppes Versuche wiederholt, indem er sich einer neutralen Lösung von weinsaurem Wismutoxyd in Kali bediente und mit alkalischer Traubenzuckerlösung auf 70—80° erwärmte. Er erhielt einen Niederschlag von metallischem Wismut. »Es scheint demnach ausgemacht,« bemerkt hiezu R. Schneider, »dass das Wismutoxyd unter dem reduzierenden Einfluss von Zucker in metallisches Wismut übergeführt wird.« — Nach einer Angabe von Berzelius (Lehrb. II, 573) wird Wismutoxydul in braunen Flocken erhalten, wenn man an einer schwachen hydroelektrischen Vorrichtung Wismut als negative Elektrode anbringt. »Die Zusammensetzung der so erhaltenen Substanz,« bemerkt R. Schneider l. c. S. 52, »scheint indes nicht näher ausgemittelt, diese also wohl nur vermutungsweise für Wismutoxydul genommen worden zu sein.« — A. Vogel[4]) erhielt angeblich Wismutoxydul, indem er basisch salpetersaures Wismutoxyd (Magisterium Bismuti) in verschlossenen Gefässen mit überschüssigem

[1]) Zeitschr. für anorgan. Chemie **27**, 437 (1901).
[2]) Pogg. Ann. **64**, 237.
[3]) Pogg. Ann. **88**, 51, 52.
[4]) Kastners Archiv **23**, 86.

Zinnchlorür digerierte. Er erhielt ein kohlenschwarzes Pulver, welches, an der Luft erhitzt, wie Zunder zu einem gelben Oxyd verbrannte und sich in heisser Chlorwasserstoffsäure auflöste. Nach Berzelius enthält diese Substanz stets Zinn, von dem sie nicht ganz befreit werden kann. — Nach Arppe[1]) entsteht ferner Oxydul, wenn man saure Auflösungen von Chlorwismut und Zinnchlorür vermischt und Kali zugiesst. »Es bildet sich ein schwarzer Niederschlag, welcher das Suboxyd enthält, aber vom Zinn nicht befreit werden kann. R. Schneider[2]) vermutet, dass Vogels Wismutsuboxyd Zinn (d. h. Zinnsäure) als wesentlichen Bestandteil und vielleicht auch metallisches Wismut enthalten habe.«

Ueber alle diese Versuche urteilt R. Schneider[3]) im Jahre 1852 wie folgt: »Es ist, obgleich zu wiederholten Malen Versuche in dieser Richtung angestellt worden sind, bisher nicht gelungen, die niedrigste Oxydationsstufe des Wismuts, das Wismutoxydul hervorzubringen — wenigstens nicht im reinen Zustande, denn alles, was von früheren Chemikern über eine solche Verbindung veröffentlicht worden ist, hat sich nachweislich auf unreine Substanzen bezogen, für deren angebliche Identität mit Wismutoxydul auch niemals vollgültige Beweise erbracht worden sind. Die Verbindung musste demnach, obschon einzelne Andeutungen für deren Existenz vorlagen, als eine bis jetzt noch unbekannte angesehen werden.«

In der gleichen Publikation gibt dann R. Schneider sein Verfahren an zur Darstellung von Bismutostannaten und von reinem Wismutoxydul. Auf die grosse Bedeutung dieser Arbeit ist bereits hingewiesen worden und werden wir sogleich auf die Besprechung derselben überzugehen haben. Von den weiteren Versuchen zur Darstellung des Oxyduls, welche an dieser Stelle noch anzuführen sind, den Versuchen von H. Schiff,[4]) von W. Herz und A. Guttmann,[5]) wird am Ende des zweiten Abschnittes, bezw. im vierten Abschnitt, ausführlich berichtet werden.

---

[1]) Pogg. Ann. **88**, 53.
[2]) Ebenda.
[3]) Ebenda S. 46.
[4]) Ann. d. Chemie u. Pharm. **119**, 331 (1861).
[5]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **53**, 63 (1907).

Ueber das von R. Schneider dargestellte Wismutoxydul.

Wie der vorstehende kurze geschichtliche Ueberblick zeigt, standen R. Schneider, als er die Darstellung des Oxyduls unternahm, bereits die aus einer grossen Anzahl von Versuchen gewonnenen Erfahrungen zu Gebote. Unter allen seinen Vorgängern ist, so schien es ihm offenbar, der erfolgreiche Wismutforscher A. E. Arppe der Lösung des Problems am nächsten gekommen. Bei der Darstellung reinen Wismutoxyduls schliesst er sich an Arppe an und benützt wie dieser Zinnchlorür und Kalilauge als Reduktionsmittel. — Für die Darstellung des reinen Wismutoxyduls gibt R. Schneider[1]) folgende Vorschrift:

Ein Gemisch der schwachsauren Lösungen von 1 Aequivalent Wismutoxyd(-chlorid) und 1 Aequivalent Zinnchlorür wird langsam in dünnem Strahl und unter stetem Umrühren in eine verdünnte (1 : 16) Kalilösung eingegossen, so dass Kali im Ueberschuss bleibt. Der schwarzbraune voluminöse Niederschlag, lässt sich durch Behandeln mit Kalilauge in steigenden Graden der Konzentration und zuletzt unter Anwendung mässiger Digestionswärme von der Zinnsäure befreien, wobei er dichter und schwarzgrau wird. Derselbe wird mit ausgekochtem Wasser bei möglichstem Luftabschluss ausgewaschen, zwischen Filterpapier gut ausgepresst und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Im Vakuum oder im Kohlensäurestrom bei 100° getrocknet, enthält derselbe noch etwa 1 Proz. Wasser, durch Glühen im Kohlensäurestrom erhält man das Oxydul wasserfrei als ein hellgraues, unter dem Mikroskop homogen aussehendes, mehr oder weniger kristallinisches Pulver.

Dieses Präparat enthält nach R. Schneiders[2]) Analysen Wismut und Sauerstoff genau in dem der Formel Bi O entsprechenden Verhältnisse und wird von ihm als eine wohl charakterisierte chemische Verbindung beschrieben. Das Wesentliche aus seiner weitläufigen Beweisführung lässt sich kurz in folgenden Sätzen zusammenfassen.

---

[1]) Ausführlich in Pogg. Ann. 88, 89—91, 95.
[2]) l. c. S. 89—96.

Es liegt hier eine neue chemische Verbindung BiO vor, das beweisen:

1. die Zusammensetzung desselben. Das Verhältnis des Bi zum O entspricht genau der Formel BiO, ausserdem enthält dasselbe nur unbedeutende Mengen von H_2O und CO_2;

2. sein homogenes Aussehen — nicht bloss dem freien Auge gegenüber, auch unter dem Mikroskop zeigt sich dasselbe vollkommen gleichmässig. Ein Gemenge von Bi und Bi_2O_3 müsste wenigstens unter dem Mikroskop deutlich als solches zu erkennen sein;

3. die Eigenschaften desselben. Es zeigt charakteristische, eigentümliche Eigenschaften, die es von einem Gemenge von Bi und Bi_2O_3 unterscheiden.

Diese Dreiteilung soll auch den folgenden Untersuchungen von R. Schneiders Oxydul zugrunde gelegt werden. Es wird nachgewiesen werden, dass das Oxydul zusammengesetzt ist aus Bi und Bi_2O_3, die zusammen Bi und O in dem Verhältnis enthalten, wie es der Formel BiO entspricht, dass das homogene Aussehen desselben rein mechanische, nicht chemische Ursachen hat, dass das gleiche Aussehen auch verschiedene nicht äquivalente Gemenge von Bi und Bi_2O_3 zeigen und dass endlich die Eigenschaften desselben nicht verschieden sind von denen eines Gemenges, denn bei genauer Prüfung erweisen sich seine eigenartigen Eigenschaften und Reaktionen stets als solche der genannten Bestandteile.

1. Die Zusammensetzung des Wismutoxyduls.

Soll die Zusammensetzung des Wismutoxyduls erforscht werden, so ist es wohl die erste Aufgabe nachzuweisen, welche Vorgänge stattfinden, wenn Zinnchlorür und Wismutsalze bei Gegenwart überschüssigen Alkalis in verschiedenen Verhältnissen aufeinander einwirken, es gilt, die Reaktion zu verallgemeinern, um so die Verhältnisse in dem besonderen hier vorliegenden Fall zu ergründen.

Auffallend ist es, dass R. Schneider derartige systematische Versuche nicht angestellt, wenigstens nicht veröffentlicht hat. Er betont immer wieder, von dem Verhältnis 1 Aequivalent zu 1 Aequivalent dürfe niemals abgewichen werden, dasselbe sei ein für allemal strenge einzuhalten.

Die folgenden Versuche wurden in allem genau nach R. Schneiders Vorschrift ausgeführt, soweit nicht besondere Abweichungen (wie z. B. in den Mengenverhältnissen) angegeben sind.

Zuerst sei die Frage beantwortet: was entsteht, wenn überschüssige alkalische Zinnchlorürlösung auf Wismutsalzlösung einwirkt?

Es wurde zu diesem Zweck — als Vorversuch — eine Lösung von bekanntem Wismutgehalt in der Kälte mit überschüssiger alkalischer Zinnchlorürlösung versetzt und der abgeschiedene schwarze Niederschlag auf dem Filter ausgewaschen und bei 105° getrocknet. Das Gewicht der erhaltenen Substanz erreichte bei weitem nicht das Gewicht des entsprechenden Wismutoxyduls, obwohl dasselbe noch etwas Zinn und Kali enthielt. Schon dieser einfache Versuch zeigte, dass der Niederschlag, der überdies beim Reiben leicht Metallglanz annahm, der Hauptsache nach aus metallischem Wismut und nicht aus Oxydul bestand.

Zur Erzielung genauer Resultate war die Entfernung der Zinn- und Kalieinschlüsse aus dem Niederschlag notwendig. Es wurde hiezu zuerst verdünnte Salzsäure in folgender Weise angewandt. Die schwach salzsaure Wismutlösung mit einem Ueberschuss von Zinnchlorür und viel ungefähr 10 prozentiger Kali- oder Natronlauge wurden nach dem Mischen fortwährend umgerührt, bis sich der Niederschlag zusammenballte, was 5 bis 10 Minuten Zeit erforderte. Hierauf wurde die überstehende, etwas blaugrau gefärbte, zinnhaltige Flüssigkeit dekantiert, mit kalter verdünnter Salzsäure versetzt, wiederholt mit verdünnter Salzsäure dekantiert und sofort mit destilliertem Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen, endlich mit Wasser ausgekocht und hiebei das Wismut durch Druck und Reiben mit dem Glasstab zu metallischen Plättchen vereinigt, der Niederschlag wurde auf dem Filter mit heissem Wasser und Alkohol wiederholt ausgewaschen, bei 105° getrocknet und gewogen.

Resultate.

I. Angewandte Substanz 1,898 g Wismutnitrat = 0,8150 g metallisches Wismut = 42,96 Proz.

Gefunden: 1. 0,8132 g Bi = 42,82 Proz.
2. 0,8188 g » = 43,12 »
3. 0,8198 g » = 43,17 »
4. 0,8120 g » = 42,76 »

II. Angew. Subst. 1,1123 g Wismutoxychlorid (wasserfrei [1])) = 0,8917 g Bi = 80,17 Proz.

Gefunden: 1. 0,8963 g Bi = 80,58 Proz.
2. 0,8913 g » = 80,13 »
3. 0,8884 g » = 79,87 »
4. 0,8895 g » = 79,90 »

III. Angew. Subst. 1,5114 g Wismutchlorid = 1,000 g Bi = 66,19 Proz.

Gefunden: 1. 0,9984 g Bi = 66,01 Proz.
2. 1,0054 g » = 66,40 »
3. 0,9920 g » = 66,11 »

IV. Angew. Subst. 1,595 g Wismuttartrat

$$Bi_2(C_4H_4O_6)_3 \cdot 2H_2O$$

mit 0,7400 g Bi = 46,40 Proz.

Gefunden: 1. 0,7452 g Bi = 46,72 Proz.
2. 0,7388 g » = 46,32 »

Durch diese Analysen ist festgestellt, dass bei Einwirkung von überschüssiger alkalischer Zinnchlorürlösung auf Wismutsalze kein Wismutoxydul entsteht und alles Wismut als Metall abgeschieden wird nach der Formel

$$Bi_2O_3 + 3\,Sn\langle^{OK}_{OK} = 2\,Bi + 3\,K_2SnO_3$$

oder einfacher $Bi_2O_3 + 3\,SnO = 2\,Bi + 3\,SnO_2$.

Es war anzunehmen, dass die Menge des abgeschiedenen Metalles in einem bestimmten Verhältnis zur zugesetzten Menge Zinnchlorür stehen werde und quantitativ nach obigen Gleichungen erfolge.

Die folgenden Versuche haben diese Annahme bestätigt.

Wenn die Gleichung $Bi_2O_3 + 3\,SnO = 2\,Bi + 3\,SnO_2$ den Vorgang richtig wiedergibt, so muss Zinnchlorür in dem Ver-

[1]) Ueber den Wassergehalt des BiOCl: E. Ruge, Beiträge zur Kenntnis der Wismutverbindungen. Zürich 1860. S. 28—35. (Dissertation.)

hältnis von $3\,SnCl_2$ zu $1\,Bi_2O_3$ angewandt eben noch alles Wismut als Metall ausfällen.

Analysen.

Angew. 1 g Wismut als Chlorid mit 0,8525 g Zinn als Chlorür.
Gefunden: 1. 0,9962 g Metall = 99,62 Proz.
2. 1,0021 g » = 100,21 »

Es wurde also noch sämtliches Wismut als Metall gefällt. Es wurden nun $^2/_3$ derjenigen Menge Zinnchlorür angewandt, welche notwendig ist, um alles Wismut zu Metall zu reduzieren, so dass nach der Formel

$$4\,Bi_2O_3 + 6\,SnO = 4\,Bi + 2\,Bi_2O_3 + 6\,SnO_2$$

$^2/_3$ des Metalles als Metall ausfallen müssen.

Analysen.

Angew. 1 g Wismut als Chlorid, 0,5684 g Zinn als Chlorür.
Gefunden: 1. 0,6674 g Bi = 66,74 Proz. berechnet 66,66 Proz.
2. 0,6628 g » = 66,28 » » » »

Es wurde nur so viel Zinnchlorür angewandt, dass nur ein Fünftel des vorhandenen Wismuts als Metall ausfallen muss — das ist weniger Zinnchlorür als R. Schneider für die Darstellung des BiO vorschreibt! $5\,Bi_2O_3 + 3\,SnO = 2\,Bi + 4\,Bi_2O_3 + 3\,SnO_2$.

Analysen.

Angew. 1 g Wismut als Chlorid, 0,1705 g Zinn als Chlorür.
Gefunden: 1. 0,1986 g Bi = 19,86 Proz. berechnet 20,00 Proz.
2. 0,1948 g » = 19,48 » » » »

Die Annahme, dass aus Wismutlösung eine dem zugesetzten Zinnchlorür nach der Formel $Bi_2O_3 + 3\,SnO = 2\,Bi + 3\,SnO_2$ genau entsprechende Menge metallisches Wismut abgeschieden wird, ist also offenbar richtig, so dass sich nun mit aller Bestimmtheit vorhersagen lässt, dass, wenn man nach R. Schneiders Vorschrift 1 Aequiv. Bi_2O_3 auf 1 Aequiv. $SnCl_2$ einwirken lässt, $^1/_3$ des Wismuts als Metall abgeschieden wird. Dieses wird im folgenden durch eine Reihe von Analysen bestätigt, in denen das Wismutoxydul genannte Gemenge von Bi und Bi_2O_3 nach verschiedenen Methoden: mit Salzsäure, mit Glyzerin und Natron-

lauge, und endlich mit Weinsäure und überschüssiger Kalilauge getrennt wurde.

Die Präparate, deren Analyse im folgenden angegeben wird, waren nach R. Schneiders Vorschrift in der Weise hergestellt worden, dass ein Gemisch der schwach sauren Lösung von 1 Aequiv. Bi_2O_3 (als Wismutchlorid) und 1 Aequiv. Zinnchlorür unter Umrühren in überschüssige Kalilösung (1 : 16) eingegossen wurde. Dieselben bestanden also aus »Wismutoxydul«. Nur einige mit * bezeichnete Präparate waren absichtlich in der Weise hergestellt, dass die Reagenzien in einer anderen Reihenfolge, als R. Schneider vorschreibt, miteinander gemischt wurden — sie waren ihrer Zusammensetzung, ihrem Aussehen und ganzen Verhalten nach von den übrigen nicht zu unterscheiden.

Resultate der Analyse.

I. Die Zerlegung des sogenannten Oxyduls wurde mit Salzsäure ausgeführt. Wenn vom alkalischen Zinnchlorür nur Metall abgeschieden wird, ergeben sich nach der Formel

$$3\,Bi_2O_3 + 3\,SnO = 2\,Bi + 2\,Bi_2O_3 + 3\,SnO_2$$

33,33 Proz. metallisches Wismut.

Angewandt 0,7317 g Bi als Chlorid.

Gefunden	1.	0,2427 g Bi = 33,16 Proz.	
	2.	0,2359 g « = 32,42 «	
	3.	0,2358 g « = 32,23 «	
	4.	0,2398 g « = 32,77 «	*
	5.	0,2418 g « = 33,04 «	
	6.	0,2368 g « = 32,37 «	

Der Theorie entsprechen 33,33 Proz. metall. Wismut, die Resultate bleiben sämtlich etwas hinter der Theorie zurück, da metall. Wismut, besonders feinverteiltes, bei Luftzutritt in Salzsäure etwas löslich ist.[1]) Doch besitzen sie für den vorliegenden Zweck hinreichende Genauigkeit.

[1]) Nach Ditte und Metzner (Compt. rend. **115**, 1303) ist Chlorwasserstoff als solcher und in wässriger Lösung ohne Einwirkung auf Wismut bei Luftabschluss — dagegen wird bei Luftzutritt eine dem absorbierten Sauerstoff entsprechende Menge Wismut gelöst, nach der Gleichung $2\,Bi + 3\,O + 6\,HCl = 2\,BiCl_3 + 3\,H_2O$, wobei also keine Wasserstoffentwicklung stattfindet.

Nachdem jedoch R. Schneider[1]) annimmt, das Wismutoxydul zersetze sich mit Salzsäure »nach Art der Suboxyde« in Oxyd, das in Lösung geht, und in Metall, das ungelöst bleibt, wurde die Trennung seiner Bestandteile auch mit Glyzerin und Natronlauge[2]) sowie mit Weinsäure und Alkali bewerkstelligt.

II. Trennung mit Glyzerin und Natronlauge. Angewandt 1 g Wismut als Chlorid und 0,2842 Zinn als Zinnchlorür.

Berechnet	0,3333 g	Metall	= 33,33	Proz.
Gefunden 1.	0,3259 g	«	= 32,59	«
2.	0,3346 g	«	= 33,46	«
3.	0,3289 g	«	= 32,89	«
4.	0,3326 g	«	= 33,26	« *
5.	0,3311 g	«	= 33,11	«
6.	0,3349 g	«	= 33,49	«

III. Trennung durch Weinsäure und Kalilauge, Angw. 1 g Wismut als Chlorid und 0,2842 g Zinn als Chlorür.

Berechnet	0,3333 g	Metall	= 33,33	Proz.
Gefunden 1.	0,3323 g	«	= 33,23	«
2.	0,3315 g	«	= 33,15	«
3.	0,3335 g	«	= 33,35	«
4.	0,3319 g	«	= 33,19	« *

Das Gesamtergebnis des Vorstehenden ist nun folgendes: Wirkt Zinnchlorür und Alkali auf Wismutsalzlösung ein, so wird jedesmal Metall gefällt. Die Menge desselben lässt sich vorausberechnen. Genügt das Zinnchlorür nicht, sämtliches Wismut als Metall auszufällen, so wird der Rest des Wismutsalzes als Hydroxyd abgeschieden. Getrocknet besteht der Niederschlag aus Metall und Oxyd und das Verhältnis vom Bi zum O in solchen Gemengen lässt sich ebenfalls vorausbestimmen.

Für R. Schneiders Oxydul gilt die Gleichung

$$3\ Bi_2O_3 + 3\ SnO = 2\ Bi + 2\ Bi_2O_3 + 3\ SnO_2$$

d. h. der Niederschlag besteht nach Entfernung der Zinnsäure und

---

[1]) l. c. S. 94.

[2]) Nach J. Loewe, Ztschr. f. anal. Chemie **22**, 495 (1853), werden die Oxyde des Wismuts und Kupfers bei Gegenwart von Glyzerin durch Kalilauge gefällt und von einem Ueberschuss des Fällungsmittels wieder aufgelöst.

nach dem Trocknen aus $2\,Bi + 2\,Bi_2O_3$ (= 6 »BiO«) und enthält »1 Atom Bi auf 1 Atom O«. Das Oxydul ist nur ein Unterfall, für welchen die obige allgemeine Regel gilt, nur ein Fall von den unzähligen möglichen, auf welche diese Betrachtung und Berechnung Anwendung finden kann. — Nachdem so der Wismut- und Sauerstoffgehalt des Oxyduls erklärt ist, hat das Hauptargument R. Schneiders für die Existenz des Wismutoxyduls keine Bedeutung mehr.

2. Das homogene Aussehen des Wismutoxyduls.

Soll das Wismutoxydul als chemische Verbindung gelten, so muss dasselbe notwendig und selbstverständlich homogenes Aussehen besitzen. In den chemischen Prozessen zerlegt und bildet wiederum aufs neue eine geheimnisvolle Kraft, die sog. chemische Affinität mit Bausteinen, deren Kleinheit weit jenseits der Grenzen der Sichtbarkeit liegen. Wohl ist es nicht schwer, blosse Gemenge darzustellen, welche auch unter dem stärksten Mikroskop ein völlig homogenes Aussehen zeigen, aber durch ihr Verhalten gegenüber verschiedenen Reagenzien kann leicht dargetan werden, wie ihre Bestandteile unverbunden nebeneinander liegen, und besonders ihre physikalischen Eigenschaften sind nicht individuell, sondern ergeben sich als die Summe der Eigenschaften der einzelnen Bestandteile.

Dagegen trägt die chemische Verbindung das Gepräge der Individualität. Aus unerschöpflicher Fülle stattet die Natur jedes chemische Individuum neben jenen Eigenschaften, welche es mit »verwandten« Verbindungen gemeinsam hat, überdies noch mit ganz eigenartigen Eigenschaften aus, welche kein wissenschaftlicher Forscher vorauszusehen vermag.

Man erhält Wismutoxydul als vollkommen homogen aussehende Substanz, wenn man nach R. Schneiders Vorschrift 1 Aequiv. $BiCl_3$-Lösung mit 1 Aequiv. $SnCl_2$ zuerst mischt und diese Mischung langsam, in dünnem Strahl, unter stetem Umrühren in überschüssige Kalilauge giesst. Der wahre, von R. Schneider nicht angegebene Grund für diese Versuchsanordnung, weshalb gerade so verfahren werden muss, um ein inniges Gemenge zu erhalten, lässt sich in folgender Weise aufzeigen.

Lässt man die Reagenzien in anderer Weise und in anderer Reihenfolge aufeinander einwirken, wie dies R. Schneider vorschreibt, so enthält der Niederschlag Bi und O im selben Verhältnis wie das Oxydul, aber er zeigt nicht immer homogenes Aussehen.

Es wurde zuerst abweichend von R. Schneiders Vorschrift die Wismutlösung zur alkalischen Zinnchlorürlösung gegeben. Die alkalische Zinnchlorürlösung enthielt 3 Milligrammoleküle $SnCl_2 = 0{,}5679$ g; die schwach saure Wismutchloridlösung 6 Milligrammoleküle $BiCl_3 = 1{,}8882$ g. Beide Lösungen standen also in dem von R. Schneider vorgeschriebenen Verhältnis und enthielten auf 1 Aequiv. Bi_2O_3 1 Aequiv. $SnCl_2$. Die Wismutlösung wurde aus der Bürette langsam zur Zinnchlorürlösung zugegeben. Der Versuch zeigte folgende Erscheinungen.

Bei langsamem Zusatz der Wismutlösung bis zu etwa 33 cm^3 entstand ein tiefschwarzer Niederschlag von metallischem Wismut, von 33 bis etwa 36 cm^3 eine bläulich-graue Fällung von feinverteiltem Metall gemengt mit Hydroxyd. Liess man nun kurze Zeit absitzen, so bildete sich bei erneutem Zusatz von Wismutlösung über dem dunkelgefärbten Niederschlag eine rein weisse Schicht von Wismuthydrat. Die Reaktion verlief nach der Gleichung $3\,Bi_2O_3 + 3\,SnO = 2\,Bi + 2\,Bi_2O_3 + 3\,SnO_2$. Wismutoxydul wird nicht gebildet, seine Bestandteile treten deutlich getrennt neben- und nacheinander auf.

Ein anderer Versuch. Die alkalische Zinnchlorürlösung fliesst langsam in die Wismutlösung. Jetzt fallen Metall und Hydroxyd nicht mehr deutlich getrennt, sondern gleichzeitig und vermengt aus.

Es wird bei grossem Ueberschuss von Alkali sehr bald alles Wismut als Hydroxyd ausfallen und gleichzeitig, und erst zum Schlusse vollständig, $^1/_3$ des Wismuts zu Metall reduziert. Der Niederschlag ist anfangs heller, später wieder dunkler gefärbt. Diese Erscheinungen sind aber nicht mehr besonders augenfällig, wenn man die Reagenzien rasch zusammengiesst und dabei nur wenig umrührt oder schüttelt, gibt dieser Versuch, BiO darzustellen, schon ein recht befriedigendes Resultat, denn wie schon oben S. 20 angegeben sind die so erhaltenen Niederschläge, vom BiO ihrem Aussehen, ihrer Zusammensetzung und ihrem ganzen Verhalten nach nicht zu unterscheiden.

Nun wird es aber auch klar, dass jede Möglichkeit direkt wahrzunehmen, dass hier ein Gemenge ausfällt, die Versuchsanordnung ausschliesst, welche R. Schneider vorschreibt. Denn mischt man die schwach sauren Lösungen von Wismutsalz und Zinnchlorür in dem angegebenen Verhältnis, so findet dabei die denkbar innigste Mischung statt, die auf mechanischem Weg zu erreichen ist, und giesst man dieses Gemisch langsam in dünnem Strahl unter fleissigem Umrühren in überschüssige Kalilauge, so kann eine vorzeitige Abscheidung von Metall oder Hydroxyd niemals stattfinden, weil jedes kleinste Teilchen des zugegossenen Gemisches Wismutsalz und Zinnchlorür in einem solchen Verhältnis enthält, dass beim Zusammentreffen mit Alkali augenblicklich 1 Teil Wismut als Metall und 2 Teile Wismut als Hydroxyd ausfallen müssen und auf diese Weise ein inniges, sozusagen molekulares Gemenge der beiden Bestandteile entsteht.[1])

Das gleichmässige Aussehen ist hier offenbar nur durch Mischen und Rühren zustande gekommen. Ja, wenn nur vorschriftsmässig hergestelltes Wismutoxydul dieses gleichmässige Aussehen zeigen, wenn jedes mehr oder weniger an Zinnchlorür ein ungleichmässiges Aussehen zur Folge haben würde, müsste man das homogene Aussehen als Beweis für die Existenz einer chemischen Verbindung BiO gelten lassen. Aber dies ist nicht der Fall.

Lässt man Zinnchlorür auf Wismutsalze in anderen als für BiO vorgeschriebenen Verhältnissen einwirken, so zeigen die erhaltenen Niederschläge, wenn sie im übrigen wie das Oxydul dargestellt, ausgewaschen und getrocknet waren, ebenfalls, auch unter dem Mikroskop, völlig homogenes Aussehen. Die Zusammensetzung derselben lässt sich vorher leicht berechnen. So hat der Verfasser, wenn es erlaubt ist, das Verhältnis von Bi zu O, wie es R. Schneider getan hat, in Formeln auszudrücken, ein Bi_4O_5; Bi_6O_8;

---

[1]) Dass R. Schneider in seiner Vorschrift grosses Geschick an den Tag legt, ist nicht zu bestreiten. Um so auffallender ist es, dass er ein anderes Mal feingepulvertes Metall und Oxyd miteinander mengt (die natürlich auf den ersten Blick als Gemenge erkennbar sind), um darzutun, dass sein BiO kein Gemenge von Bi und Bi_2O_3 sein könne.

Auf diesen Punkt ist im vierten Abschnitt noch zurückzukommen.

Bi_8O_3; $Bi_{16}O_{23}$; $Bi_{18}O_7$; $Bi_{19}O_{25}$ u. a. dargestellt, es lassen sich so zahllose »Oxydationsstufen« des Bi von Bi_2O_0 bis Bi_2O_3 herstellen. Dieselben zeigen überdies noch sämtliche Eigenschaften, welche das BiO als eine »eigenartige chemische Verbindung« charakterisieren. Man braucht dazu gar nicht zuerst (wie R. Schneider vorschreibt) die Wismut- und Zinnchlorürlösung zu mischen und dann in Kalilauge zu giessen. Mischt man die drei Reagenzien in beliebiger Reihenfolge miteinander und rührt dabei nur tüchtig um und fährt dann fort wie beim Oxydul vorgeschrieben, so erhält man auch hier die gleichen, völlig homogen aussehenden Präparate.

Einheitliche Körper aber, chemische Verbindungen sind sie ebensowenig wie R. Schneiders Wismutoxydul.

3. Besondere charakteristische Eigenschaften des Wismutoxyduls.

Von den besonderen Eigenschaften, welche das Oxydul von einem Gemenge von Metall und Oxyd unterscheiden sollen, ist sein homogenes Aussehen soeben besprochen worden. Ausserdem werden als solche Eigenschaften noch angeführt sein Verhalten gegenüber Quecksilber, sein Verhalten gegen den Polierstahl und ganz besonders sein Verhalten gegenüber dem Sauerstoff der Luft.

Verhalten gegen Quecksilber. H. Schiff[1]) hat beobachtet, dass Quecksilber aus dem Oxydul kein Wismut aufzunehmen vermag und schliesst daraus, dass dieses kein metallisches Wismut enthalten könne. Dieser Schluss ist jedoch unrichtig, wie folgende Versuche zeigen.

Mengt man feinpulvriges Wismut, wie es z. B. bei der Fällung mit überschüssiger alkalischer Zinnchlorürlösung erhalten wird, mit der doppelten Menge ebenfalls sehr feinpulvrigen Oxyds innig miteinander und schüttelt mit Quecksilber, so nimmt das Quecksilber keine Spur Wismut auf. Es zeigte sich übrigens bei diesen Versuchen, dass frisch gefälltes Wismut ohne Beimengungen sich ausserordentlich leicht und schon in der Kälte amalgamiert,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **119**, 340, (1861.)

dass dagegen ein verhältnismässig geringer Zusatz von frischgefälltem Oxyd oder Hydroxyd die Amalgamation schon wesentlich erschwert und ein grösserer Zusatz dieselbe ganz unmöglich macht.[1])

Verhalten unter dem Polierstahl. Nach R. Schneider[2]) gibt das Oxydul unter dem Polierstahl einen tief schwarzen, durchaus nicht metallischen Strich. Auch das ist nicht ganz richtig. Dasselbe wird stark gerieben, doch, wenn auch schwach, metallglänzend und verhält sich genau so wie Wismut, welches mit unterphosphoriger Säure abgeschieden und mit der entsprechenden Menge Oxyd innig gemischt war. R. Schneider selbst legt übrigens diesem Verhalten keine besondere Bedeutung bei. Um so grösseres Gewicht legt aber er und verschiedene Darsteller des BiO auf sein

Verhalten gegen Luftsauerstoff, das ganz verschieden sein soll von demjenigen eines Gemenges von Metall und Oxyd. Besonders das frisch dargestellte Präparat (wie auch die später zu besprechenden, bei der Darstellung der Bismutostannate erhaltenen braunen Niederschläge) oxydieren sich leicht an der Luft.[3]) Dieses Verhalten sei charakteristisch für das Oxydul und von dem eines Gemenges von Metall und Oxyd gänzlich verschieden.

R. Schneider[4]) führt an: »Im feuchten Zustande (wie es nach dem Filtrieren und Auspressen erhalten wird), dem freien

[1]) Wenn auch im allgemeinen um so mehr Wismut extrahiert wird, je mehr metallisches Wismut vorhanden ist, so sind hier dennoch andere Verhältnisse ausschlaggebend. Je inniger gemengt, je kleiner die einzelnen Partikelchen des Bi sind, um so schwerer erfolgt die Amalgamation. Schon geringe Mengen Feuchtigkeit verhindern das Eindringen und die Einwirkung des Quecksilbers. Wird dagegen das Gemenge durch Erhitzen trocken und kristallinisch, so wirkt Hg auf das gepulverte Präparat leichter ein, namentlich dann, wenn die Temperatur so hoch gestiegen war, dass das metallische Wismut zu grösseren Teilchen zusammenschmelzen konnte. Vgl. im IV. Abschnitt Tanatars BiO.

[2]) Pogg. Ann. 88, 94.

[3]) Aus diesem Grunde verwendet er bei ihrer Darstellung ausgekochtes (luftfreies) Wasser und wendet luftdicht verschlossene, bis oben gefüllte Gefässe an.

[4]) l. c. S. 95.

Luftzutritt ausgesetzt, nimmt das Wismutoxydul ziemlich schnell Sauerstoff auf, indem es sich oberflächlich mit einer weissen Schicht von Wismutoxydhydrat umkleidet. Das im Vakuum getrocknete Oxydul zeigt bei gewöhnlicher Temperatur nur ein ziemlich geringes Streben, sich höher zu oxydieren, wird es aber bei Luftzutritt erhitzt, so verglimmt es augenblicklich zu gelbem Wismutoxyde . . . . . Ist es einmal bei Luftabschluss geglüht worden, so erleidet es selbst bei längerem Liegen an der Luft keine sichtbare Oxydation, wird es aber dann bei Luftzutritt zum Glühen erhitzt, so geht es unter Sauerstoffaufnahme allmählich in Wismutoxyd von schön zitronengelber Farbe über, doch muss das Glühen ziemlich lange fortgesetzt werden, ehe die Umbildung in Oxyd vollständig stattgefunden hat.«

Muir, Hoffmeister und Robbs[1]) geben an, dass feuchtes Wismutoxydul, der Luft ausgesetzt, sich schnell zu einem weissen Hydrat $Bi_2O_3 \cdot 2H_2O$ oxydiert; das getrocknete Oxydul oxydiert sich an der Luft viel langsamer.

A. Vogel[2]) stellte Wismutoxydul als ein kohlenschwarzes Pulver dar, welches beim Erhitzen an der Luft wie Zunder zu einem gelben Oxyd verbrannte.

Nach H. Schiff[3]) wird Wismutoxydul in feuchtem Zustande bei spontaner Oxydation in weisses Oxydhydrat verwandelt, während dagegen — wie er angibt — feuchtes metallisches Wismut in feinverteiltem Zustande sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur entweder gar nicht oxydiert oder doch nur äusserst langsam.

Angesichts dieser Angaben möchte man wohl geneigt sein zu zweifeln, ob das BiO nicht doch eine eigenartige Verbindung, kein Gemenge von Metall und Oxyd sei, namentlich wenn H. Schiff mit seiner Angabe über das Verhalten feinverteilten Wismuts an der Luft recht haben sollte. Aber nach den folgenden Untersuchungen sind die Angaben Schiffs falsch, das Oxydul enthält Metall und gerade dieses feinverteilte metallische Wismut ist schuld daran, dass sich das Oxydul so leicht oxydiert.

---

[1]) Journal of the Chem. Soc. Vol. 39 pag. 21 (1881).
[2]) Kastners Archiv **23**, 26.
[3]) Ann. Chem. Pharm. **119**, 331 (1861).

Das Wismutoxydul bedeckt sich im feuchten Zustande (von der Darstellung her) rasch mit einer Schicht von weissem Hydroxyd.

Um zu entscheiden, ob diese Erscheinung nicht etwa darauf beruht, dass sich die spezifisch schwereren Metallteilchen des Oxydul genannten Gemenges allmählich zu Boden senken und als oberste Schicht weisses Hydroxyd zurückbleibt, wurde frisch bereitetes, noch feuchtes Oxydul in senkrecht stehende, enge Glasröhren gebracht, welche bis oben gefüllt und oben luftdicht verschlossen wurden, so dass die Luft nur am unteren offenen Ende Zutritt zum Oxydul hatte.

Es zeigte sich bald, dass das schwarze Oxydul sich nur von unten her in weisses Hydroxyd verwandelte, während die oberste Schicht selbst nach tagelangem Stehen sich nicht veränderte. Diese Erscheinung besteht also nicht in einer Senkung der schwereren metallischen Teile des Gemenges, sondern ist durch Luftzutritt bedingt und als Oxydationsvorgang aufzufassen.

Von den Bestandteilen des sogenannten Oxyduls kann sich aber selbstverständlich nur das metallische Wismut oxydieren, da der Rest des Gemenges schon aus Oxyd bezw. Hydroxyd besteht. Wie leicht dies geschieht, zeigt folgende Beobachtung.

Feinstverteiltes, feuchtes, durch Zusatz von überschüssiger alkalischer Zinnchlorürlösung zu Wismutsalzlösung frisch gefälltes metallisches Wismut wurde auf dem Filter an der Luft stehen gelassen. Das Metall oxydierte sich bald und nahm dabei zuerst eine dunkelblaue Farbe[1]) an, wurde dann heller blau und zuletzt rein weiss. Mässige Wärme und wiederholtes Befeuchten

---

[1]) Bei den als »Neue quantitave Methoden« (im Anhang) bezeichneten Versuchen wurde öfters beobachtet, wie durch verschiedene Reduktionsmittel aus Wismutsalzlösungen bei schwacher Alkaleszenz feinstverteiltes, metallisches Wismut mit prächtig blauer Farbe abgeschieden wurde (ähnlich verhielten sich Bleisalzlösungen). Man kann blaues Wismut bequem auf folgende Weise im Reagenzglas darstellen. Ein bis zwei Tropfen einer salzsauren Wismutlösung werden mit viel konzentrierter Kochsalz- oder Salmiaklösung versetzt (die Lösung bleibt bei beliebig grossem Zusatz der Salzlösung vollkommen klar) und wenig Zinnchlorür und Kalilauge hinzugefügt, worauf sofort Blaufärbung durch das abgeschiedene Metall auftritt.

mit Wasser beschleunigten den Oxydationsvorgang derart, dass sich Quantitäten von 1 g Wismut auf dem Filter in wenigen Stunden vollständig in weisses Hydroxyd verwandelten, dessen Gewicht ungefähr der von P. Muir angenommenen Formel $Bi_2O_5H_4$ ($Bi_2O_3 \cdot 2H_2O$) entsprach.

Beim Erhitzen an der Luft geht das Oxydul nach Angabe der Autoren leicht in gelbes Oxyd über, »es verglimmt augenblicklich«, »es verbrennt wie Zunder«.

Auch diese auffallende Erscheinung rührt von dem Gehalt des Oxyduls an metallischem Wismut her, wie folgende Beobachtung klar und deutlich zeigt.

Es wurde feinverteiltes (mit alkalischem Zinnchlorür oder Formalinlösung frisch dargestelltes) metallisches Wismut durch Auswaschen mit Alkohol und rasches Trocknen im Vakuum von Wasser befreit und schwach erwärmt. Schon bei einer Temperatur von 60—70° ging dasselbe unter Erglühen und Schmelzen des Metalles in gelbes Oxyd über, wobei sich meist auch das Filter entzündete und mit Flamme verbrannte. Man könnte das so dargestellte feinverteilte, wasserfreie Wismut als pyrophorisches Wismut bezeichnen.

Es erklärt sich nun auch, weshalb sich gerade das von A. Vogel dargestellte Präparat so leicht oxydierte, wie Zunder verbrannte. Er liess nämlich überschüssiges Zinnchlorür auf Wismutsalz einwirken, sein Suboxyd enthielt daher besonders reichlich metallisches Wismut.

So ausserordentlich leicht oxydierbar im feuchten wie im wasserfreien Zustande ist nur das frischgefällte, feinstverteilte Wismut, weniger leicht oxydiert sich das durch Trocknen kristallinisch gewordene und noch schwieriger das durch mechanischen Druck oder durch Schmelzen in kompakte Massen übergeführte Metall.

Sämtliche Reaktionen des sogenannten Oxyduls sind diejenigen eines Gemenges; ausser den oben bei der Trennung dieses Gemenges angewendeten Reagenzien sei hier nur noch kurz sein Verhalten gegen Mineralsäuren angeführt. Von starker Salpetersäure wird es vollständig und leicht gelöst (Metall und Oxyd sind leicht in starker Salpetersäure löslich); in verdünnter

Schwefel- oder Salzsäure oder verdünnter Salpetersäure in der Kälte löst sich das Oxyd und Metall bleibt ungelöst zurück.

Soviel sich auch die Darsteller des Oxyduls bemüht haben, besondere charakteristische Merkmale desselben aufzufinden, so ist doch bis heute nicht eine einzige Eigenschaft, nicht eine einzige Reaktion bekannt, durch welche sich dasselbe von einem Gemenge von Metall oder Oxyd (bezw. Hydroxyd) unterscheidet.

Die Uebereinstimmung des Oxyduls mit einer (hypothetischen) chemischen Verbindung BiO beschränkt sich nach dem obigen auf zwei Punkte: das stöchiometrische Verhältnis und das homogene Aussehen. Nun treten allerdings bei jeder chemischen Verbindung die Grundstoffe in ganz bestimmten Gewichts- und Raumverhältnissen zusammen, aber es besteht dennoch ein fundamentaler Unterschied zwischen einer chemischen Verbindung und R. Schneiders Oxydul. Dort ist es die chemische Affinität, welche geheimnisvoll nach genau bestimmten Gewichtsverhältnissen Verbindungen aufbaut — hier sind es aber offenbar die Wagen und Messgefässe in R. Schneiders Laboratorium. Die chemische Verbindung erfolgt wunderbarerweise auch dann in gleichen bestimmten Verhältnissen, wenn der eine oder andere Bestandteil im Ueberschuss vorhanden ist, ein Rest bleibt eben dann unverbunden; nach R. Schneider aber müssen die Reagenzien »ein für allemal« in ganz genauem Verhältnis vorhanden sein, ein kleines Mehr oder Weniger und es entsteht kein »Wismutoxydul«.

II. Abschnitt.

Ueber R. Schneiders Bismutostannate.

Die erste Stelle und den breitesten Raum nimmt in R. Schneiders öfters zitierter Abhandlung die Besprechung der Bismutostannate ein. Die Schwierigkeiten, R. Schneider hier experimentell zu folgen, sind ganz ausserordentliche.[1]) Zudem ist diese Abhandlung oft schwer verständlich, vielfach unklar, der Zusammenhang kann nur mit Mühe aufgefunden und festgehalten werden, und diese Unklarheit hat sicherlich nicht wenig dazu beigetragen, dass R. Schneiders Entdeckungen so spät erst nachgeprüft wurden und solange ohne Widerspruch geblieben sind. Der Verfasser hält es daher für angezeigt, an dieser Stelle vor der Besprechung der Stannate eine kurze Uebersicht ihres Inhalts einzuschalten.

Frühere Versuche zur Herstellung des Wismutoxyduls S. 46 bis 53.

I. Aus den Versuchen A. Vogels mit Magisterium Bismuti schliesst R. Schneider, dass die Reduktion des Wismutoxyds durch Zinnchlorür sich unter gewissen Umständen auf die Bildung einer niedrigeren Oxydationsstufe beschränken lasse. Saure Lösungen sind als dem vorliegenden Zweck nicht entsprechend von vorneherein auszuschliessen, da das Wismutoxydul nach Art mancher anderer Suboxyde durch freie Säuren in Metall und Oxyd zerlegt würde. S. 53. Es müssten also neutrale oder alkalische Lösungen in Anwendung gebracht werden. Mit anorganischen Verbindungen ist dies nicht möglich, es muss darum in organische Verbindungen übergeführt werden. S. 54.

---

[1]) Die Darstellung dieser Bismutostannate kann Wochen, ja Monate in Anspruch nehmen. Der Verfasser ist überzeugt, dass ausser ihm, seit dem Erscheinen von R. Schneiders Publikation, niemand sonst die Herstellung dieser Präparate versucht hat.

II. Geeignet erscheint das neutrale weinsteinsaure Wismutoxyd.[1]) Bereitung desselben S. 55 und Analysen des Salzes S. 56, 57. Mit genügend Kali versetzt, kann die Lösung desselben beliebig mit Wasser verdünnt werden, ohne die geringste Trübung zu erfahren. S. 58.

III. Ebenso gibt Zinnchlorür mit Weinsteinsäure und Aetzkali eine farblose Lösung, die mit beliebig viel Wasser versetzt werden kann, ohne sich zu trüben. Zusammensetzung, Kristallform und Wassergehalt des Zinnchlorürs S. 59, 60.

IV. Werden diese beiden Lösungen in dem Verhältnis von 1 Aequivalent Bi_2O_3 und 1 Aequivalent $SnCl_2$ zusammengebracht, so findet eine interessante Reaktion statt.

Enthalten 300 Teile der Mischung 1 Teil Bi_2O_3, so bildet sich kein Niederschlag, aber die Flüssigkeit wird dunkelkastanienbraun. S. 61. Es kommt selbst beim Kochen kein Niederschlag zur Abscheidung.

Bei halb so grosser Verdünnung bildet sich ein lichtbrauner Niederschlag in der dunkelbraun gefärbten Flüssigkeit.

Bei 30 Teilen Flüssigkeit bildet sich ein dunkelschwarzbrauner Niederschlag. Die überstehende Flüssigkeit ist fast farblos. »Der im letzten Falle erzeugte Niederschlag enthält indes schon häufig metallisches Wismut im feinverteilten Zustande beigemengt, wohl eine Folge davon, dass Weinsteinsäure, wie es scheint, in konzentrierter Lösung schon bei geringem Ueberschuss an Kali reduzierend auf das BiO einzuwirken vermag.« S. 61, 62.

V. Die Reaktion, welche hier stattgefunden hat, besteht darin, dass Bi_2O_3 und SnO ein Atom Sauerstoff austauschen und das Wismutoxydul und die Zinnsäure im status nascens sich miteinander vereinigen. Die Verbindung enthält aber auch Weinsäure und ist infolgedessen in stark verdünntem Kali auflöslich. S. 62.

VI. Die Abscheidung des Wismutoxyduls aus dieser komplizierten Verbindung (aus Wismutoxydul, Zinnsäure und vielleicht auch Kali bestehend) ist mit grossen Schwierigkeiten verbunden, hauptsächlich wegen der Gegenwart der Weinsäure. Versucht man den Niederschlag zu filtrieren, so geht er anfangs grösstenteils unverändert durchs Filter, verstopft aber bald die Poren desselben vollständig. Auch mit konzentriertem Aetzkali gelingt die Abscheidung des BiO nicht, der Niederschlag löst sich bei Zusatz von Aetzkali wieder auf, die Flüssigkeit färbt sich braun (die Mischung enthielt 300 Wasser : 1 Teil Bi_2O_3). S. 63, 64.

---

[1]) Nach H. Rose (dessen ausführliches Handbuch der analytischen Chemie I, 939) wird eine Auflösung von salpetersaurem Wismutoxyd durch Zusatz von Weinsteinsäure zwar nicht vor der Zersetzung durch Wasser geschützt, der durch Wasserzusatz entstandene Niederschlag verschwindet aber vollständig beim Uebersättigen mit Alkali.

VII. Man muss deshalb den Niederschlag vor allen Dingen von seinem Gehalt an Weinsteinsäure befreien. Dies hat sich in folgender Weise erreichen lassen:

Ein Gemisch, welches auf 150 Teile 1 Teil Bi_2O_3 enthält, wird nahezu zum Kochen erhitzt und dann mit wenig Aetzkali versetzt, bis die bei der Reduktion entstandene Trübung eben verschwunden ist.

Nun wird mit konzentrierten Salzlösungen (kohlensaures Natron, Chlornatrium oder schwefelsaures Natron) versetzt und gekocht. Es entsteht bei einer gewissen Konzentration ein dunkelbrauner voluminöser Niederschlag. Die überstehende Flüssigkeit wird entfernt, mit heissem, ausgekochtem luftfreien Wasser übergossen, vorsichtig so viel Kali hinzugefügt, wie das erstemal, unter Kochen wieder kohlensaures Natron zugegeben und diese Operationen mehrmals wiederholt. Der Niederschlag lässt sich nun leicht auswaschen und filtrieren und besteht aus zinnsaurem Wismutoxydul, nach Analysen desselben, S. 68 bis 73, von der Formel $2\,BiO,\,SnO_2$) und ist also (wasserhaltiges) basisch zinnsaures Wismutoxydul.

VIII. Schneider vermutet, S. 73, dass auch das entsprechende neutrale Salz hergestellt werden könne, wenn man statt 1 Aequivalent SnO 1 Aequivalent Sn_2O_3 auf 1 Aequivalent Bi_2O_3 einwirken lasse. Das Sesquioxyd Sn_2O_3 stellt er dar, indem er 1 Aequivalent $SnCl_2$ mit Salpetersäure kocht und oxydiert und 1 Aequivalent $SnCl_2$ hinzufügt. S. 74, Anm. 1. Er manipuliert nun ganz ähnlich wie oben für das basisch zinnsaure BiO angegeben und erhält, wie die Analysen S. 75 bis 77 (Bestimmung von O, Sn und Bi) zeigen, wirklich (wasserhaltiges) neutrales zinnsaures Wismutoxydul BiO_2, 2 SnO neue Formulierung BiO, SnO_2. Er sucht nun aus dem Stannat mit konz. Kalilösung das BiO abzuscheiden. Wieder vergebens, weil durch das Kochen die Zinnsäure zu fest gebunden wird.

IX. Er stellt hierauf zu diesem Behufe eine doppelt verdünnte Lösung her (300 Teile Wasser : 1 Teil Bi_2O_3), löst Zinnchlorür in möglichst wenig Kali, lässt, ohne zu kochen, über Nacht stehen. Das Kochen muss unterbleiben, weil durch dasselbe die Verbindung zu fest würde, versetzt dann vorsichtig mit verdünnter (1 : 50) Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion. »Man entfernt auf diese Weise — und eben darin besteht die vorteilhafte Einwirkung der Schwefelsäure — einen grossen Teil der angewandten Weinsteinsäure,[1]) wodurch die Abscheidung des Wismutoxyduls wesentlich erleichtert wird.« Die überstehende Flüssigkeit wird abgehoben, der Niederschlag mit luftfreiem Wasser, Aetzkalilösung, konzentrierter Sodalösung, mit immer konzentrierterer Kalilösung unter

[1]) Verdünnte Schwefelsäure scheidet aus einer neutralen Lösung von weinsteinsaurem Wismutoxydkali einen weissen, flockigen Niederschlag ab, der wesentlich aus basisch weinsteinsaurem Wismutoxyd besteht.

Anwendung von zahlreichen Kautelen weiter behandelt und von Zinn- und Weinsteinsäure befreit. S. 83 bis 85. Die schliesslich erhaltene Substanz besteht aus — trotz des umständlichen Verfahrens — ziemlich unreinem Wismutoxydul. Analysen desselben (Bi und O Gehalt) S. 86, 87, 88.

»Mit Recht trifft dieses Verfahren der Vorwurf allzu grosser Kompliziertheit« meint Schneider. Schuld daran ist die Weinsteinsäure.

X. Er lässt nun die Weinsäure ganz weg und gibt eine einfachere Methode an zur Darstellung reinen Wismutoxyduls (die Methode ist hier im ersten Abschnitt besprochen worden) mit Analysen (Sauerstoff- und Wismutbestimmungen) und charakteristischen Eigenschaften dieser Verbindung S. 89 bis 96.

Auf diese kurze Inhaltsangabe wird im folgenden — um weitläufige Wiederholungen zu vermeiden — unter »Uebersicht« und Angabe der Randnummern (I. II. . . .) verwiesen.

Die Schwierigkeiten, welche den Arbeiten mit Wismutverbindungen dadurch erwachsen, dass sich die meisten Salze desselben schon durch den blossen Einfluss des Wassers zersetzen, hat R. Schneider dadurch umgangen, dass er (vergl. »Uebersicht« I. II. III) weinsaures Wismutoxydkali und weinsaures Zinnoxydulkali, welche sich mit Wasser beliebig verdünnen lassen, aufeinander einwirken liess.

Dadurch war er in den Stand gesetzt, eine bedeutende, die Fundamental-Reaktion[1]) auszuführen, welche die Grundlage fast all seiner Untersuchungen bildet.

Wenn nämlich stark verdünnte Lösungen dieser Art, welche 1 Aequivalent Bi_2O_3 und 1 Aequivalent SnO und nicht mehr als 1 Teil Bi_2O_3 auf 300 Teile Flüssigkeit enthalten[2]), zusammen gemischt werden, so tritt eine interessante prächtige Erscheinung auf. Das Flüssigkeitsgemisch bleibt in der Kälte anfangs vollkommen klar und farblos, bald aber fängt es an sich zu färben und wird zuerst weingelb, durchläuft dann allmählich alle Nuancen des Braun, und bleibt endlich bei einem dunklen Kastanienbraun stehen. Wenn auch in dickeren Schichten fast schwarz und

[1]) Sie trägt seinen Namen: »R. Schneiders Reaktion«.

[2]) Also etwa erstens 8 g weinsaures Wismutoxyd in der eben nötigen Menge Kali gelöst und mit Wasser zu 1 Liter aufgefüllt, zweitens 2 g Zinnchlorür und 6 g Weinsäure in Kali gelöst und aufgefüllt zu 200—300 cm^3.

völlig undurchsichtig, wird dieselbe stark verdünnt wieder gelb oder lichtbraun und vollkommen klar und durchsichtig.

»Bei gewöhnlicher Temperatur sind zur Beendigung der Reaktion mehrere Stunden erforderlich, durch Anwendung mässiger Digestionswärme (40—50°) kann dieselbe bedeutend beschleunigt werden; — beim Kochen vollendet sie sich in kürzester Zeit.«

Ist in 300 Teilen des gesamten Flüssigkeitsgemisches nur 1 Teil Wismutoxyd enthalten, so kommt selbst nach dem Kochen kein Niederschlag zur Abscheidung. Bei nur halb so grosser Verdünnung trübt sich das Gemisch beim Kochen und es setzt sich ein lichtbrauner Niederschlag daraus ab, während die darüber stehende Flüssigkeit dunkelbraun gefärbt bleibt. — Ist 1 Teil Wismutoxyd in nur 30—40 Teilen des Gemisches enthalten, so kommt nach dem Kochen ein dunkelschwarzbrauner Niederschlag zur Abscheidung, während die darüber stehende Flüssigkeit fast ganz farblos erscheint. Dieser Niederschlag teilt nicht die Eigenschaft der in verdünnteren Flüssigkeiten erzeugten Niederschläge, in wenig Kali enthaltendem Wasser mit prächtig dunkelbrauner Farbe auflöslich zu sein. (R. Schneiders Abhandlung S. 61, 62.)

Nach R. Schneiders Auffassung besteht die eben beschriebene Reaktion »ohne Zweifel in der Hauptsache darin, dass Wismutoxyd und Zinnoxydul ein Aequivalent Sauerstoff austauschen, sich umsetzend in Wismutoxydul und Zinnsäure, die sich im beiderseitigen status nascens miteinander vereinigen. Ausserdem nimmt jedoch die Weinsteinsäure an der Reaktion wesentlichen Anteil: die beim Kochen erzeugten Niederschläge enthalten eine gewisse Menge dieser Säure in chemischer Verbindung und verdanken . . . eben dem Gehalte daran die Eigenschaft, in stark verdünntem Kali auflöslich zu sein. Es müssen also diese Niederschläge als komplizierte Verbindungen von Wismutoxydul, Zinnsäure und Weinsteinsäure (vielleicht auch Kali?) angesehen werden«. (S. 62.)

An dieser Auffassung hat R. Schneider unerschüttert festgehalten. Das Bismutostannat war entdeckt; es musste nur noch von der Weinsteinsäure befreit werden, aus dem Stannat musste sich dann durch Entfernung der Zinnsäure das Wismutoxydul gewinnen lassen.

Die Lösung dieser Aufgaben hat R. Schneider mit zäher Ausdauer und grossem Scharfsinn verfolgt. Alle bei seinen Versuchen auftretenden Erscheinungen, die, für uns wenigstens, gegen die Existenz des Oxyduls sprechen, wusste er immer wieder durch die seltsamsten Gründe mit seinen Ideen in Einklang zu bringen.

Woher rührt nun aber tatsächlich die braune Farbe der Lösungen?

Im ersten Abschnitt der vorliegenden Abhandlung wurde festgestellt, dass bei Einwirkung alkalischen Zinnchlorürs auf Wismutsalze — bei Gegenwart überschüssiger Kalilauge — unter allen Umständen metallisches Wismut gebildet wird. Die obige Reaktion stimmt auf den ersten Blick mit dieser Behauptung nicht überein. Es bildet sich bei starker Verdünnung überhaupt kein Niederschlag, die dunkelbraunen Flüssigkeiten sind, entsprechend verdünnt, vollkommen klar und durchsichtig und die beim Kochen erzeugten Niederschläge sind »in wenig Kali enthaltendem Wasser mit prächtig dunkelbrauner Farbe auflöslich«.

Die vom Verfasser angestellten Untersuchungen haben eine überraschende Erklärung dieser Erscheinung gegeben. Die Braunfärbung rührt nicht vom Oxydul oder einer Oxydulverbindung, sondern von metallischem Wismut her, das sich auch hier gemäss der angegebenen Regel bildet, das aber in der stark verdünnten Lösung sich nicht niederschlägt, sondern als kolloidales Wismut in Lösung bleibt, wenn die Lösung stark genug verdünnt war, aus konzentrierteren Lösungen aber sich mehr oder weniger vollständig in unlöslicher Form abscheidet.

R. Schneider hat demnach zuerst kolloidales Wismut dargestellt, ohne jedoch dasselbe als solches zu erkennen.[1])

Ein weiterer bedeutsamer Irrtum R. Schneiders bei seiner Erklärung der geschilderten Reaktion ist der, dass er annimmt, der Austausch von 1 Aequivalent Sauerstoff zwischen dem Wismut-

[1]) Die Darstellung von kolloidalem Wismut ist nach obiger Erklärung von »R. Schneiders Reaktion« gegeben und leicht ausführbar. Man stellt wie R. Schneider eine stark verdünnte Lösung von organischsaurem Wismutoxydkali her und versetzt mit ebensolcher Zinnoxydulkalilösung und Kalilauge, so dass alles Bi als Metall abgeschieden wird. Die Entfernung der Zinnsäure kann in der gleichen Weise, wie R. Schneider

oxyd und dem Zinnoxydul ($Bi_2O_3 + SnO = Bi_2O_2 + SnO_2$) sowie die Vereinigung des Bi_2O_2 und SnO_2 zum Stannat Bi_2O_2, SnO_2 finde in wenigen Stunden, beim Kochen in kürzester Zeit vollständig statt. Die Mischung darf nach R. Schneiders Vorschrift, und dies ist der springende Punkt, nur schwach alkalisch sein. Ist aber nur wenig freies Alkali vorhanden, so kann auch nur ein entsprechend kleiner Teil des Bi_2O_3 reduziert werden. Die Reduktion des Oxydes zu Metall oder, wenn man will, zu Oxydul hat auch dann, wenn sie R. Schneider für vollendet ansieht, eben erst begonnen. Das kolloidale Wismut besitzt eine enorme Färbekraft, die Braunfärbung bei R. Schneiders Reaktion und der Darstellung der Stannate wird schon durch minimale Mengen desselben hervorgerufen.

Den Beweis dafür bringen folgende experimentelle Untersuchungen.

Die Mischungen wurden nach R. Schneiders Vorschrift für die Herstellung des Wismutostannates hergestellt (»Uebersicht« VII) und enthielten 2 g Wismutoxyd auf 0,5 g Zinnchlorür (150 Tle. des Gemisches 1 Tl. Bi_2O_3). Sie wurden zum Kochen erhitzt oder längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, wobei sich nach R. Schneider die Reaktion vollständig vollzieht. Die Menge des, wegen des geringen Gehalts an freien Alkalis, nicht in Reaktion getretenen Zinnoxyduls lässt sich durch Zusatz von Sublimatlösung bestimmen und aus dem gebildeten Kalomel berechnen.

Dem vorhandenen (0,5 g) $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ entsprechen 1,0466 g Kalomel.

1. Die Lösungen sind, wie R. Schneider vorschreibt, nur schwach alkalisch.

Gefunden: 1. 1,0092 Hg Cl.
2. 0,9564 »
3. 0,9486 »

---

beim Oxydul angegeben hat, erfolgen. — R. Schneider schrieb seine Abhandlung im Jahre 1852, zu einer Zeit als kolloidale Metallsalzlösungen noch wenig bekannt waren. Seitdem sind kolloidale Lösungen vielfach dargestellt und untersucht worden. A. Lottermoser hat im Jahre 1901 eine ausführliche Monographie »Ueber anorganische Kolloide« veröffentlicht, in welcher sämtliche diesbezügliche Arbeiten zusammengestellt sind.

Es sind also mindestens 90 Proz. des vorhandenen Zinnoxyduls und Wismutoxyds wegen Mangels an freiem Kali nicht miteinander in Reaktion getreten.[1])

2. Die Lösungen waren etwas stärker alkalisch.

Gefunden: 1. 0,6772 $HgCl$.
2. 0,6930 »

3. Bei Ueberschuss von Alkali bildet sich kein Quecksilberchlorür mehr, weil sämtliches Zinnoxydul zu Zinnoxyd (Zinnsäure) oxydiert ist.

Zur Kontrolle wurde auch das abgeschiedene metallische Wismut bestimmt. Die braune Flüssigkeit wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt und dadurch das kolloidale Wismut ausgefällt.

Angewandt wurden 0,5 g $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$, welche bei Vorhandensein einer genügenden Menge Kali, nach der Theorie 0,3081 g metallisches Wismut fällen.

1. Die Lösungen sind stark alkalisch:

Gefunden: 1. 0,2838 g Bi
2. 0,2816 g »
3. 0,2850 g »

2. Die Lösungen sind nur schwach alkalisch:

Gefunden: 1. 0,0736 g Bi
2. 0,0608 g »
3. 0,0203 g »

Beträchtliche Verluste an metallischem Wismut waren bei diesen Versuchen unvermeidlich. Das Metall ist im feinstverteilten (kolloidalen) Zustand in Salzsäure bei Luftzutritt etwas löslich, zudem mussten grosse Mengen Salzsäure angewendet werden, um aus den voluminösen Flüssigkeiten relativ kleine Quantitäten Wismut abzuscheiden.[2]) Mit Rücksicht darauf beweisen auch diese Bestimmungen, dass in stark alkalischen Lösungen sämt-

---

[1]) Der Befund an Kalomel ist auch deshalb zu niedrig, weil ein beträchtlicher Teil des SnO durch Luftsauerstoff oxydiert wird.

[2]) Durch Zusatz von überschüssiger verdünnter Salpetersäure werden die braunen Lösungen augenblicklich entfärbt. Das höchst feinverteilte Wismut oxydiert sich so leicht, dass verdünnte braune Lösungen sich schon beim mehrmaligen Umgiessen (durch den Sauerstoff der Luft) vollständig entfärben.

liches SnO, in schwach alkalischen nur ein kleiner Teil desselben in Reaktion getreten war.

Zum gleichen Resultate führte auch der Nachweis des vorhandenen Zinnchlorürs durch Titration mit Jod und endlich die kolorimetrische Bestimmung des abgeschiedenen Metalles.

Es drängt sich hier die Frage auf, warum hat R. Schneider denn nicht gleich die nötige Menge, d. h. überschüssiges Kali, zugegeben?

Er hatte wohl versucht (S. 64) aus den braunen Niederschlägen das Wismutoxydul mit konzentrierter Kalilösung abzuscheiden. Es gingen Weinsteinsäure, Zinnsäure und viel Wismutoxyd in Lösung; »was zurückbleibt ist indes nicht Oxydul, sondern zum grossen Teil metallisches Wismut«. »Es hat also, wie es scheint, unter dem gemeinschaftlichen Einflusse der Weinsteinsäure und des konzentrierten Kalis eine Teilung des Wismutoxyduls in Metall und Oxyd stattgefunden.«[1]) Enthält die weinsteinsaure Wismutoxydlösung von vornherein überschüssiges Kali, so kommt in konzentrierter Lösung ein schwarzer, metallhaltiger Niederschlag zur Abscheidung; »waren sie stark verdünnt, so entsteht die gewöhnliche braune Verbindung, welche aber hier durch das überschüssige Kali in Lösung gehalten wird« (S. 64).

Die Erklärung dieser Erscheinungen, die R. Schneider zu so sonderbaren Deutungen veranlasst hat, ist sehr einfach. Ueberschüssiges Kali bildet mit Wismutoxyd und Weinsäure ein leicht lösliches »Doppelsalz« und löst auch die frischgefällte (gewöhnliche) Zinnsäure leicht als zinnsaures Kali auf. Nachdem auf diese Weise Wismut- und Zinnhydroxyd in Lösung gegangen sind, bleibt im Niederschlag nur mehr das metallische Wismut. Waren die Lösungen stark verdünnt, so bleibt dasselbe wenigstens teilweise als kolloidales Wismut suspendiert »aufgelöst«. Aus demselben Grunde gibt sogar das frisch bereitete, noch feuchte, »zinnsaure Wismutoxydul« in verdünnter Kalilösung und Weinsteinsäure eine intensiv dunkelbraune Lösung.

Die Trennung der Bestandteile des Oxyduls wurde mit Weinsäure und Kali, wie im ersten Abschnitt angegeben, S. 20, 21,

[1]) An anderen Stellen (S. 61, 81, 86) sagt er: Weinsteinsäure und überschüssiges Kali »reduzieren« das Oxydul zu metallischem Wismut.

sogar quantitativ ausgeführt. Es ist sonderbar, dass R. Schneider nicht selbst auf diese Erklärung kam, nachdem ihm dieses Doppelsalz und seine Löslichkeit wohl bekannt war, hatte er doch selbst das neutrale weinsteinsaure Wismutoxyd zuerst dargestellt, um es »gleichsam zum Ausgangspunkt seiner Operationen« zu machen (S. 54).

Durch überschüssiges Kali wird demnach nicht nur das gebildete Stannat zerstört, sondern auch nach R. Schneider durch die vorhandene Weinsäure das Oxydul zu Metall reduziert.

Die Darstellung des Oxyduls und seines Stannates in einem Zuge schien daher unmöglich. In dieser Verlegenheit verfällt R. Schneider auf ein sonderbares Auskunftsmittel, er gibt die nötige Kalilauge nur nach und nach in kleinen Portionen zu, dazwischen kocht er mit konzentrierten Salzlösungen. Durch das Kochen werden die kolloiden Bestandteile leichter niedergeschlagen, die zum Stannat nötige Zinnsäure in unlösliche Metazinnsäure verwandelt. Die normal weinsauren Salze werden zerlegt, basisch weinsaures Wismutoxyd geht in den Niederschlag. Mit diesen beiden Operationen, Kochen mit konz. Salzlösung, vorsichtigem Zusatz von Kali, wird abgewechselt und so geht's im Zickzack dem Ziel entgegen. Man erhält schliesslich ein inniges Gemenge von Wismut, Wismuthydroxyd und Zinnsäure, welches — freilich nicht immer — ungefähr die prozentische Zusammensetzung eines basisch zinnsauren Wismutoxyduls[1]) besitzt.

Alle diese umständlichen Manipulationen haben nach R. Schneider lediglich den Zweck, die störende Weinsäure zu entfernen. In der klaren, überstehenden Flüssigkeit, die sich jedesmal nach dem Kochen bildet, befinden sich aber nicht bloss Weinsäure, sondern auch beträchtliche Mengen Wismut und Zinn in wechselnden Verhältnissen. Auch dadurch wird der Verlauf des ganzen Prozesses unkontrollierbar. Man weiss im Verlauf der Darstellung

---

[1]) Vollständig mit luftfreiem Wasser ausgewaschen, bei 100° im Kohlensäurestrom oder im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, vereinigt es sich zu »harten, glasartigen, spröden Stückchen, die sich zu einem dunkelschwarzbraunem Pulver zerreiben lassen«. Nach R. Schneiders Analysen (S. 68—73) entspricht es der Formel $2\,BiO \cdot SnO_2 + 6\,H_2O$. (Neue Formulierung.)

eigentlich nie, in welchem Verhältnisse die Hauptbestandteile Wismutoxyd, Metall, »Oxydul«, Zinnoxydul und Zinnsäure vorhanden sind und was schliesslich herauskommen wird. R. Schneider gibt selbst die strenge Vorschrift 1 Aequiv. Bi_2O_3 : 1 Aequ. SnO preis und nimmt »etwas mehr!« als die berechnete Menge Zinnchlorür.

Dass R. Schneider auch für seine Stannate keine einzige Reaktion, nicht eine Eigenschaft anzugeben weiss, wodurch sich dieselben von einem Gemenge von Wismut, Wismutoxyd und Zinnsäure unterscheiden, ist nach dem Vorhergehenden selbstverständlich.

Bei der Darstellung des basisch zinnsauren Wismutoxyduls gibt R. Schneider für die Bildung eines Stannates eine immerhin plausible Erklärung: Wismutoxydul und Zinnsäure vereinigen sich im status nascens zu zinnsaurem Salz. Bei der Darstellung des entsprechenden neutralen Salzes aber (s. Uebersicht VIII) wendet er einen Kunstgriff an von verblüffender Einfachheit: er setzt die noch fehlende Zinnsäure gleich anfangs noch zu und fällt sie nachher wieder mit aus. Resultat: (wasserhaltiges) neutrales, zinnsaures Wismutoxydul BiO, SnO_2.

Er hätte ebensogut die Hälfte oder ein Viertel, einen beliebigen Teil dieser Zinnsäure hinzufügen und mit ausfällen können. Das Präparat wäre ceteris paribus genau so homogen ausgefällt worden und hätte qualitativ genau dieselben Eigenschaften besessen. Derartige Versuche erwähnt R. Schneider nicht, sie hätten seine Illusion von der chemischen Verbindung der Zinnsäure mit Oxydul gründlich zerstören müssen. Er arbeitet nur nach stöchiometrischen Verhältnissen, aber diese sind aus anderen, aus echten chemischen Verbindungen abgeleitet worden.

R. Schneider hat auch mehrfach versucht, aus dem Bismutostannat durch Behandlung mit konzentrierter Kalilösung die Zinnsäure abzuscheiden und so reines Wismutoxydul darzustellen (Uebersicht IX). Vergebens. Die Zinnsäure war in Kalilauge unlöslich geworden oder, nach der Auffassung R. Schneiders, »durch das Kochen wird eine festere und innigere Gebundenheit der Zinnsäure an das Wismutoxydul bewirkt« (S. 79), so dass sich die Zinnsäure durch Kali nicht mehr vollständig entfernen

lässt. Er ändert deshalb das Verfahren ab, arbeitet in der Kälte und kommt nach endlosen umständlichen Manipulationen zu einem unreinen Wismutoxydul. Zu einer eingehenden kritischen Besprechung dieses analytischen Kuriosums liegt keine Veranlassung vor. Es sei hier nur auf die »Uebersicht« IX und R. Schneiders Originalabhandlung S. 80—88 verwiesen.

Bemerkung: Der ideale Verlauf der Reaktionen bei der Darstellung der Bismutostannate lässt sich in folgender Weise formulieren:

I. Nach R. Schneiders Auffassung:

1. $Bi_2O_3 + SnO = \underbrace{2\,BiO,\ SnO_2}_{\text{basisch zinnsaures Oxydul}}$

2. $Bi_2O_3 + \underbrace{SnO,\ SnO_2}_{\text{Zinnsesquioxyd } Sn_2O_3} = 2\,BiO,\ 2\,SnO_2$ oder $\underbrace{Bi^{II}O,\ SnO_2}_{\text{Neutrales zinns. } BiO}$

II. In Wirklichkeit aber wird Wismutoxyd zu Metall reduziert nach den Formeln:

1. $3\,Bi_2O_3 + 3\,SnO = \underbrace{2\,Bi + 2\,Bi_2O_3 + 3\,SnO_2}_{\text{Gemenge, dessen prozentische Zusammensetzung } 2\,BiO,\ SnO_2 \text{ entspricht.}}$

2. $3\,Bi_2O_3 + \underbrace{3\,SnO + 3\,SnO_2}_{\text{»Zinnsesquioxyd« } 3\,Sn_2O_3} = \underbrace{2\,Bi + 2\,Bi_2O_3 + 6\,SnO_2}_{\text{dieses Gemenge entspricht } 6\,BiO + 6\,SnO_2 \text{ oder } 6\,BiO \cdot SnO_2 \text{ »Neutrales zinns. Oxydul«.}}$

Das von H. Schiff dargestellte Bismutostannat und Wismutoxydul.

An dieser Stelle ist auch eine Publikation H. Schiffs[1]) zu besprechen, welcher ebenfalls, angeregt durch die Versuche R. Schneiders, ein Wismutoxydul und ein Stannat desselben dargestellt haben will. Der Hauptinhalt ist folgender:

Wismutoxyd, in der Kälte mit einer Zinnchlorürlösung übergossen, wird sofort ockergelb. Diese »Verbindung« wird mehrere Stunden lang (l. c. S. 334) ausgewaschen[2]), bis das Waschwasser

[1]) Ann. Chem. Pharm. **119**, 331 (1861).

[2]) Wie Schiff auswäscht, ist nicht klar (S. 336), ebenso sagt er nichts Näheres über die Konzentration der Zinnchlorürlösung, Dauer ihrer

mit Silbernitrat keine Chlorreaktion mehr gibt. Die so erhaltene gelbe Substanz ist wasserhaltiges Wismutoxydulstannat[1]): $SnBi_4O_6 \cdot 3H_2O$ (oder $2Bi_2O_2 \cdot SnO_2$). S. 336, 337.

»Mit Kali übergossen, wird die gelbe Verbindung sogleich schwarz, durch zwei- oder dreimaliges Behandeln mit warmer, mässig konzentrierter Kalilauge kann das Zinnoxyd bis auf geringe Spuren ausgezogen werden.« S. 334, 335. »Das hierbei zurückbleibende schwarze Pulver ist Wismutoxydul«, S. 335, ausführlicher S. 338, 339.

Die Formel für sein Bismutostannat hat H. Schiff in folgender Weise gefunden. Die gelbe Verbindung (das wasserhaltige Wismutoxydulstannat) wird beim Erhitzen in Kohlensäure zu einem schwarzen Pulver, zu wasserfreiem Wismutoxydulstannat. In letzterem wird der Gehalt an Sn und Bi bestimmt. Nachdem Wasser-, Wismut- und Zinngehalt bestimmt sind, wird der Sauerstoff aus der Differenz gefunden. S. 336, 337.

Schiff nimmt an, die gelbe Verbindung und die schwarze, daraus durch Erhitzen in Kohlensäure erhaltene, seien gleich zusammengesetzt ($SnBi_4O_6$ oder $2Bi_2O_2 \cdot SnO_2$), nur stelle die eine gelbe das wasserhaltige, die andere das wasserfreie Wismutoxydulstannat dar.

Das ist ganz unmöglich. Die gelbe »Verbindung« kann gar kein Oxydul enthalten, denn die Schwarzfärbung durch Metall (oder, wenn man will, durch Oxydul), eine der empfindlichsten Reaktionen, ist noch nicht eingetreten, sie tritt aber ein beim Erhitzen, wie schon der ältere A. Vogel[2]) durch Erhitzen von Wismutnitrat mit Zinnchlorür gezeigt hat. Die Hauptfrage, ob und wieviel Wismutoxyd zu Oxydul oder Metall reduziert ist, lassen H. Schiffs Analysen ganz unentschieden. Seine Bestimmung

---

Einwirkung und manches andere. Er selbst betrachtet seine Arbeit nicht als fertig und abgeschlossen, »ich berichte . . . . im folgenden«, schreibt er S. 333, »über einige Beobachtungen . . . ., welche künftigen ausführlicheren Untersuchungen als Grundlage dienen könnten«.

[1]) Es sind hier nur die neueren Formeln angegeben worden. Die alte Formel bei Schiff ist $SnBi_2O_6 + 3HO$.

[2]) Kastners Archiv **23**, 86 von R. Schneider wiederholt Pogg. Ann. **88**, 52. Vorliegende Abhandlung S. 13 u. 14.

des Sauerstoffs aus der Differenz, nach der Bestimmung des Wassers, der Trennung und Bestimmung des Zinns und Wismuts ist viel zu wenig scharf, um etwa zu entscheiden, ob die Zusammensetzung des schwarzen, Wismutoxydulstannat genannten Gemenges $Bi_2O_3 \cdot Bi_2O_2 \cdot SnO_2$ oder $2\,Bi_2O_2 \cdot SnO_2$ ist. Der Unterschied dieser beiden verschiedenen Gemenge im Sauerstoffgehalt beträgt nur etwa ein Prozent.[1])

Aus Schiffs Analysen geht aber hervor, dass das Verhältnis des Wismuts zum Zinn in beiden Verbindungen das gleiche ist: sie enthalten 4 Bi auf 1 Sn.

Die gelbe Verbindung enthält noch alles Zinn als Oxydul (soweit es nicht durch Luftsauerstoff oxydiert ist), und wenn Schiff dieselbe mit Kali übergiesst, so findet jetzt erst Reduktion zu Metall bezw. »Oxydul« schon in der Kälte statt und nicht eine einfache Entziehung der Zinnsäure aus einem fertig gebildeten Stannat unter Zurücklassung von BiO, wie H. Schiff glaubt.

Die Reduktion von Wismutsalzen findet bei Gegenwart überschüssiger Kalilauge durch Zinnchlorür quantitativ nach der Gleichung

$$3\,Bi_2O_3 + 3\,SnO = \underbrace{2\,Bi + 2\,Bi_2O_3}_{= 4\,\text{»BiO«}} + 3\,SnO_2$$

statt, wie im ersten Abschnitt der vorliegenden Abhandlung bewiesen worden ist.

Soll nur Oxydul gebildet werden, so treffen nach obiger Gleichung auf 2 Bi als Oxyd 1 Sn als Oxydul. In der gelben Verbindung aber treffen 4 Bi auf 1 Sn. Es kann demnach nur die Hälfte des vorhandenen Bi_2O_3 zu Oxydul reduziert werden. H. Schiff aber übergoss das gelbe Stannat mit überschüssiger Kalilauge, wobei demselben die Zinnsäure entzogen wurde und Oxydul zurückblieb. Eine Analyse liefert den Beweis, dass es wirklich BiO war, denn an der Luft geglüht und zu Oxyd oxydiert, nahm dasselbe die berechnete Menge Sauerstoff (3,43 % statt berechnet 3,54 %) auf. S. 340.

---

[1]) Die »Verbindung« $SnBi_4O_6 \cdot 3\,H_2O$ hat das hohe Molekulargewicht 1103 und sämtliche Analysenfehler sind in der für den Sauerstoff gewonnenen Prozentzahl enthalten.

Dieser Befund H. Schiffs ist absolut unvereinbar mit allem, was der Verfasser im ersten Abschnitt festgestellt hatte. Wie sollte man eigentlich diesen Vorgang formulieren, nach welchen 1 Mol Zinnoxydul, 4 Mol Wismutoxyd zu Wismutoxydul reduziert?

Bei wiederholter Durchsicht von Schiffs Publikationen fand sich des Rätsels Lösung in folgender Stelle: »Es wird noch bemerkt, dass das Wismutostannat für die Darstellung von Wismutoxydul noch geringe Mengen von Zinnchlorür enthalten darf, so dass man nur einigemal auszuwaschen braucht.« S. 340.

Auf diese Weise ist es freilich möglich, dass 2 Sn als Oxydul auf 4 Bi als Oxyd einwirken und »BiO« erhalten wird, aber der einzige Beweis, welchen H. Schiff in seiner Publikation für die Existenz des Wismutoxyduls durch die erwähnte eine Analyse angegeben, hat dadurch jede Bedeutung verloren, ebenso kann auch im Stannat kein BiO vorhanden sein.

Besondere charakteristische Eigenschaften des Wismutoxyduls und seines Stannates weiss auch Schiff nicht anzugeben; verschiedene seiner Beobachtungen, wie die leichte Oxydierbarkeit des Oxyduls, sein Verhalten gegen Quecksilber (Amalgamation), sind schon früher, S. 25, 26, in vorliegender Abhandlung besprochen und erklärt worden.

III. Abschnitt.

Ueber das Wismutsulfuret.

Im Jahre 1856 berichtet R. Schneider[1]) über zwei weitere Entdeckungen: das Bismutosulfostannat $2\,BiS \cdot SnS_2$ (das Analogon des Stannates $2\,BiO \cdot SnO_2$) und das Wismutsulfuret BiS, »die dem Oxydul entsprechende Schweflungsstufe des Wismuts«.

Ueber das Bismutosulfostannat schreibt er:

»Aus früheren Mitteilungen von mir[2]) ist bekannt, dass, wenn man die stark verdünnten Lösungen von weinsteinsaurem Wismutoxydkali und weinsteinsaurem Zinnoxydulkali (nach einfachen Aequivalenten) zusammenmischt, intensiv braune Lösungen entstehen, in denen durch Zusatz verschiedener Salze, oder auch stark verdünnter Schwefelsäure, Niederschläge hervorgebracht werden, die als wesentliche Bestandteile Wismutoxydul, Zinnsäure und Weinsteinsäure enthalten. Wäscht man den auf diese Weise durch verdünnte Schwefelsäure erzeugten Niederschlag in verschlossenen Gefässen (durch Dekantieren) aus, verteilt ihn dann in luftfreiem Wasser und leitet einen Strom von luftfreiem Schwefelwasserstoffgas (in geringem Ueberschuss) hindurch, so wird derselbe so verändert, dass seine Zusammensetzung durch die Formel $2\,BiS \cdot SnS_2$[3]) ausgedrückt werden kann . . . Der Niederschlag kann, ohne eine weitere Veränderung zu erfahren, bei fernerem Luftzutritt filtriert, ausgewaschen und getrocknet werden. Dabei schrumpft derselbe zu harten, spröden Stückchen zusammen, die beim Zerreiben ein dunkelbraunes Pulver geben.«

---

[1]) Pogg. Anm. **97**, 480.

[2]) Pogg. Anm. **88**, 45.

[3]) Es sind hier die neuen Formeln angegeben.

Eine Analyse des in Kohlensäure scharf getrockneten Pulvers gab einen Gehalt an Wismut, Zinn und Schwefel, welche der Formel $2\,BiS \cdot SnS_2$[1]) entspricht.

»Es stellt also diese Substanz die dem früher beschriebenen basisch zinnsauren Wismutoxydul entsprechende Schwefelverbindung dar, worin das Zweifach-Schwefelwismut dem Zinnsulfid gegenüber als schwache Sulfobase zu fungieren scheint.«

Könnte man dieser Verbindung das Schwefelzinn vollständig entziehen, so müsste man Zweifachschwefelwismut (Bi_2S_2) erhalten. R. Schneider versuchte es durch Digestion mit Kali und Schwefelkalium, aber es gelang ihm nicht.

Die Lösungen, welche R. Schneider hier verwendet, sind uns aus dem zweiten Abschnitt der vorliegenden Abhandlung schon bekannt (S. 34 ff. und »Uebersicht«) ebenso die Vorgänge, welche sich in denselben abspielen. Dieselben falschen Erklärungen und Fehlschlüsse, welche R. Schneider dort gemacht hat, kehren auch hier im wesentlichen wieder.

Wie im zweiten Abschnitt S. 37, 38 experimentell nachgewiesen wurde, ist für den Verlauf der Reaktion in den »braunen Lösungen« die Alkaleszenz derselben entscheidend. Hier arbeitet R. Schneider wieder in sehr schwach alkalischer Lösung, infolgedessen finden sich darin fast nur SnO und Bi_2O_3, weil die zur Reduktion des letzteren nötige Menge Alkali fehlt. Leitet man Schwefelwasserstoff ein, so bildet sich SnS und Bi_2S_3 (Bruttoformel $SnBi_2S_4$[2]) und nicht $SnS_2 + Bi_2S_2$. Die Formulierung $Bi_2S_2 + SnS_2$ und der Name Bismutosulfostannat für das gebildete innige Gemenge sind rein willkürlich und lediglich der Phantasie R. Schneiders entsprungen.

Das eigentliche Ziel R. Schneiders die Darstellung des Wismutsulfurets hat er auf diesem Wege nicht erreicht, sie ist ihm aber auf folgende Weise gelungen.

»8 g (1 Aequivalent) weinsteinsaures Wismutoxyd werden in der nötigen Menge Aetzkali aufgelöst und die Lösung in einem verschliessbaren Gefässe mit luftfreiem Wasser bis zu etwa

---

[1]) Es sind hier die neuen Formeln angegeben.

[2]) Die Summenformel $SnBi_2S_4$ gibt sowohl $SnS_2 + 2\,BiS$ wie $SnS + Bi_2S_3$.

1500 cm^3 aufgefüllt, dazu wird unter Umschütteln eine kalische Lösung von 2 g (1 Aequiv.) kristallisierten Zinnchlorürs gefügt und durch die infolge der Bildung von Wismutoxydul dunkelbraune Flüssigkeit bis zur Entfärbung luftfreier Schwefelwasserstoff geleitet. Es fällt hiebei nur Schwefelwismut nieder, während das Zinn in der kalihaltigen Flüssigkeit gelöst bleibt. Der entstandene schwarze Niederschlag wird durch Dekantieren zuerst mit heissem, kalihaltigem, dann mit reinem Wasser ausgewaschen, filtriert und im Wasserbad getrocknet. Er stellt in diesem Zustande, wie es scheint, das Hydrat des Zweifachschwefelwismuts dar.«

Es enthält nach einer Analyse R. Schneiders (l. c. S. 482) Wismut und Schwefel in dem der Formel entsprechenden Verhältnis, ist aber, bei 100° getrocknet, etwa 8 Proz. schwerer und enthält demnach noch etwa 8 Proz. Wasser: $BiS \cdot H_2O$ (neue Formel).

Was schon oben über den Verlauf der Reaktion bei der Darstellung des Sulfostannates gesagt worden ist, gilt auch hier, nur mit dem einen wesentlichen Unterschied: diesmal ist überschüssiges Alkali vorhanden, infolgedessen[1]) tritt alles vorhandene Zinnoxydul mit dem Wismutoxyd in Reaktion nach der Gleichung $3\ Bi_2O_3 + 3\ SnO = 2\ Bi + 2\ Bi_2O_3 + 3\ SnO_2$. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff wird Bi_2O_3 in Bi_2S_3 und SnO_2 in SnS_2 verwandelt, der Niederschlag besteht aus Wismuttrisulfid und metallischem Wismut, während das Zinnsulfid durch das überschüssige Kali als zinnsaures und sulfozinnsaures Kali gelöst bleibt.

Der Niederschlag enthält Wismut und Schwefel in dem der Formel BiS entsprechenden Verhältnis, denn $2\ Bi + 2\ Bi_2S_3 = 6\ BiS$. Er verhält sich allen Reagenzien gegenüber genau wie ein solches Gemenge. Die Illusionen und Fehlschlüsse R. Schneiders, die hier wiederkehren, sind schon aus dieser Abhandlung genügend bekannt und brauchen nicht noch einmal aufgezeigt und widerlegt zu werden.

---

[1]) Diesen wesentlichen Unterschied in der Versuchsanordnung R. Schneiders muss man sich erst heraussuchen und man muss dazu die ganze umfangreiche Abhandlung R. Schneiders über die Wismutostannate gründlich durchstudieren.

Es sollen hier nur noch einige Erscheinungen besprochen werden, die bei der Wiederholung der Schneiderschen Versuche vom Verfasser beobachtet wurden.

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die »braunen Lösungen« wird das vorhandene Bi_2O_3 bei sehr starker Verdünnung in kolloidales Wismuttrisulfid verwandelt, welches sich in der Flüssigkeit in Kolloidlösung neben dem kolloidalen Wismutmetall befindet. Das kolloidale Wismuttrisulfid, für sich allein dargestellt durch Einleiten von H_2S in stark verdünnte, durch die eben nötige Menge Kali klargehaltene Lösung von weinsteinsaurem Wismutoxyd, färbt die Flüssigkeit tiefschwarz bis zur Undurchsichtigkeit; bei entsprechender Verdünnung erscheint die Flüssigkeit vollkommen klar, braun oder gelb gefärbt, die Farbe ist derjenigen des kolloidalen Wismuts sehr ähnlich, und wie dieses lässt es sich durch Zusatz von starken Salzlösungen oder Säuren, durch Kochen u. s. w. zur Abscheidung bringen bezw. in die unlösliche Modifikation überführen.

Bei der Darstellung des sog. Wismutsulfurets war besonders störend, dass der Niederschlag (das vorhandene fein verteilte Wismut) sich ungemein leicht oxydiert; dauert das Auswaschen sehr lange, so können, wie sich durch Salzsäure nachweisen lässt, bis $^4/_5$ des Metalles zu Oxyd oxydiert werden.

Beim Trocknen bei 100° verliert das »BiS« zwar Wasser, nimmt aber ebenfalls Sauerstoff auf. Bi_2S_3 oxydiert sich, wie bekannt, ebenfalls an der Luft, das Gewicht nimmt zuerst ab, dann aber wieder zu. Dem niedrigsten Gewicht entspricht dabei regelmässig, wie auch R. Schneider angibt, ein Wassergehalt von ca. 8 Prozent.

R. Schneider hat das Problem, das Wismutoxydul oder Verbindungen desselben herzustellen, nicht gelöst. Es ist dies wohl in überzeugender Weise im vorstehenden nachgewiesen worden.

IV. Abschnitt.

Ueber die in der neuesten Zeit ausgeführten Versuche zur Darstellung des Wismutoxyduls.

Die Gründe für die Existenz des Wismutoxyduls, welche in neuester Zeit von den Darstellern desselben ins Feld geführt werden, zeigen das gemeinsam, dass sie das Hauptgewicht auf besondere physikalische und physikalisch-chemische Eigenschaften desselben legen.

Eine grundlegende Arbeit dieser Art, hat S. Tanatar[1]) im Jahre 1901 veröffentlicht, in welcher er behauptet, das von ihm dargestellte Wismutoxydul sei durch seine Lösungswärme und sein spezifisches Gewicht derartig verschieden von einem Gemenge von Metall und Oxyd, dass dasselbe als besondere chemische Verbindung gelten müsse.[2])

Er beschreibt die Darstellung und das Verhalten desselben wie folgt:

»Eine gewogene Menge (100 g) reinen Wismutoxyds digeriere ich mit der heissen Lösung von etwas (5—6 Proz.) mehr als der berechneten Menge Oxalsäure, dampfe auf dem Wasserbade bis zur Konsistenz eines dicken Breies ein, sauge mittels der Pumpe ab und wasche einmal mit einem kleinen Volumen Wasser aus.

---

[1]) Zeitschrift für anorgan. Chemie **27**, 437 (1901).

[2]) An diese Arbeiten knüpfen H. Herz und A. Guttmann (ebenda **53**, 63 [1907] ihre Untersuchungen an. Sie sollen nach Tanatar besprochen werden. — Die im folgenden angeführten Untersuchungen des Verfassers wurden im Laboratorium der landwirtschaftlichen Zentralversuchsstation mit gütiger Erlaubnis des Herrn Geh. Hofrats Professor Dr. v. Soxhlet ausgeführt.

Das bei 140° getrocknete Salz enthält gewöhnlich 14,19—13,93 Proz. C_2O_3, während für das Salz $Bi_2O_2(C_2O_4)$ theoretisch 13,43 Proz. C_2O_3 sich berechnen.«

Dieser getrocknete Wismutoxyd-Oxalsäurebrei, von Tanatar »basisches Wismutoxalat« genannt, »zerfällt beim Erhitzen[1]) glatt in Kohlensäure und Wismutoxyd«.

$$Bi_2O_2(C_2O_4) = 2\,BiO + 2\,CO_2.$$

Wismutsuboxyd stellt ein feines schwarzes Pulver vor. Es ist (nach Tanatar) trocken an der Luft beständig, unter einer geräumigen Glasglocke, nahm es aus der Luft in 48 Stunden 1,33 Proz. an Gewicht zu.[2])

»Das spezifische Gewicht dieses Suboxyds habe ich bei 19° zu 7,153 — 7,201 gefunden.« Für ein Gemisch von $Bi_2O_3 + Bi$ berechnet sich 8,653.

»Das Suboxyd enthält auch sehr häufig 0,6—0,9 Proz. Kohlensäure.«

Salzsäure zersetzt es sofort nach der Gleichung

$$3\,BiO + 6\,HCl = 2\,BiCl_3 + 3\,H_2O + Bi.$$

Metallisches Wismut fällt als feines schwarzes Pulver aus im Mittel 31,05° (theoretisch 30,95 Proz.).

»Dass diese Substanz ein Suboxyd und nicht ein Gemisch ist, worin Oxyd und Metall präexistieren, geht aus folgenden thermochemischen Versuchen hervor.«

Die Reaktion des Suboxyds (7—10 g) mit zweifach normaler Salzsäure (500 cm^3) entwickelt so viel Wärme, dass für die Bildung von 2 Mol $BiCl_3$ nach der oben geschriebenen Gleichung bei 16° im Mittel 23,876 Kal. sich berechnen.

»Nach meinen Versuchen beträgt die Lösungswärme eines Mols Wismutoxyd in überschüssiger, zweifach normaler Salzsäure

---

[1]) Es darf nicht zu hoch erhitzt werden, wie später angegeben wird. Vergl. auch den Versuch v. Heintz. Vorl. Abhandlung S. 12.

[2]) Das heisst das »luftbeständige« Oxydul nahm so viel Wasser (und CO_2) aus der Luft auf, dass nahezu $^1/_3$ in Hydroxyd $BiO \cdot OH$ (bezw. Karbonat) sich verwandelt haben musste, und zwar bei beschränktem Luftzutritt. Man darf nicht übersehen, dass das Atomgewicht des Bi sehr hoch = 208,5 ist und das Hydrat $Bi_2O_3 \cdot H_2O$ nur ca. 3,6 Proz. Wasser enthält.

im Mittel 35,63 Kal. Zwischen dem Gemisch $Bi_2O_3 + Bi$ und der Verbindung (3 BiO) besteht also ein Unterschied im Energiegehalt, der mit 11,814 Kal. bemessen wird. Die Bildungswärme von 3 Mol Suboxyd aus Wismutoxyd und Metall beträgt also 11,814 Kal.« »Beim Erhitzen im Kohlensäurestrom über den Schmelzpunkt des Wismuts verwandelt sich dieses Suboxyd in ein graues, dem Aussehen nach einheitliches Pulver, das bei der Behandlung mit Salzsäure ebensoviel Wismut hinterlässt wie das Suboxyd, doch ist dieses Pulver nichts anderes als ein Gemisch von $Bi_2O_3 + Bi$, das in der Hitze aus dem Suboxyd nach der Gleichung

$$3\,BiO = Bi_2O_3 + Bi$$

gebildet ist, das beweist dessen thermochemisches Verhalten und der Umstand, dass daraus in der Kälte durch Quecksilber viel Wismut ausgezogen wird.[1]) Kalorimetrische Versuche ergaben, dass aus dieser Substanz 1 Mol Wismutoxyd in überschüssiger, zweifach normaler Salzsäure bei 16° mit einer Wärmeentwickelung von 36,160 Kal. gelöst wird. Die Wärmetönung ist nahezu dieselbe wie bei der Lösung des freien Wismutoxyds, das also in dieser Substanz präexistiert. Damit stimmt auch deren spezifisches Gewicht überein, für das ich bei 19° 8,552 gefunden habe; diese Zahl steht der für das Gemisch $Bi_2O_3 + Bi$ berechneten 8,653 ziemlich nahe.«

Das sind die hauptsächlichsten Beobachtungen und Folgerungen Tanatars.

Der Grundirrtum Tanatars ist seine Annahme, das »Suboxyd« zerfalle in der Hitze nach der Gleichung

$$3\,BiO = Bi_2O_3 + Bi.$$

Diese Gleichung und alle aus ihr abgeleiteten Folgerungen sind deshalb falsch, weil dieselbe den beträchtlichen Wasser- und Kohlensäuregehalt des »Suboxydes« ausser Ansatz lässt.[2]) In

[1]) Vergl. S. 25, 26 der vorliegenden Abhandlung.

[2]) Ob Tanatar den Wassergehalt des Suboxydes gekannt hat, lässt sich aus seiner Abhandlung nicht ersehen. Derselbe war Herz und Guttmann nicht entgangen und ist von ihnen zu 2 bis 6 Proz. bestimmt worden. Der Kohlensäuregehalt musste Tanatar auffallen, da er das Suboxyd oftmals in Salzsäure auflöste, doch gibt er denselben zu niedrig mit nur 0,6 bis 0,9 Proz. an.

Wirklichkeit geht dabei das aus metallischem Wismut und wasser- und kohlensäurehaltigem Wismutoxyd bestehende Suboxyd genannte Gemenge durch stärkeres Erhitzen über in ein Gemenge von Metall und wasser- und kohlensäurefreien Oxyd.

Aus dem gleichen Grunde ist auch seine ganze übrige Beweisführung hinfällig und verfehlt. Hydrate und Karbonate haben selbstverständlich ein geringeres spezifisches Gewicht und eine geringere Lösungswärme als die entsprechende Menge des wasserfreien Oxydes.

Tanatars Behauptungen lassen sich durch die folgenden Sätze widerlegen:

Das Oxydul enthält ungefähr $^1/_3$ des Wismuts als Metall.

Es enthält (zu ungefähr $^2/_3$) Wismutoxyd, welches grossenteils als Hydroxyd und Karbonat vorhanden ist.

Das Suboxyd ist ein solches Gemenge, weil seine Eigenschaften ausnahmslos mit den Eigenschaften dieses Gemenges übereinstimmen.

I. Das Suboxyd enthält metallisches Wismut.

Im ersten Abschnitt der vorliegenden Abhandlung ist die Einwirkung von alkalischer Zinnchlorürlösung auf Wismutsalze im allgemeinen, d. h. bei verschiedenem Verhältnis der Reagentien ermittelt worden.

Die Einwirkung der Oxalsäure auf Wismutoxyd beim Erhitzen im allgemeinen lässt sich bereits aus den Versuchen Tanatars ableiten.

Tanatar stellte ein Oxydul BiO dar; das Verhältnis von Oxalsäure und Wismutoxyd und der Verlauf der Reaktion lässt sich durch die Gleichung

$$3\,Bi_2O_3 + 3\,C_2H_2O_4 = Bi_2 + 2\,Bi_2O_3 + 6\,CO_2 + 3\,H_2O$$

wiedergeben. $Bi_2 + 2\,Bi_2O_3 = 6$ »BiO«.

Seinen Versuch, »Bi_2O« darzustellen,[1]) gibt folgende Gleichung wieder:

$$3\,Bi_2O_3 + 6\,C_2H_2O_4 = \underbrace{4\,Bi + Bi_2O_3}_{= 3\,\text{»}Bi_2O\text{«}} + 12\,CO_2 + 6\,H_2O$$

[1]) Im Anschluss an die Darstellung des BiO versuchte Tanatar (Ztsch. anorg. Chemie **27**, 437) ganz in der gleichen Weise ein Bi_2O

Daraus folgt die allgemeine Regel: 3 Mol Oxalsäure reduzieren 1 Mol Wismutoxyd vollständig[1]) zu metallischem Wismut.

Die erhaltenen Gemenge, das Oxydul und »Bi_2O«, trennt Tanatar mit Salzsäure; das »Bi_2O« ist nach seiner eigenen Angabe ein Gemenge. Das Oxydul unterscheidet sich chemisch von einem Gemenge durch die Eigenschaft, beim Erwärmen die Fehlingsche Lösung und das Chamäleon zu reduzieren. Tanatar hat aber bloss geglaubt, dass dies metallisches Wismut nicht tut. Der leicht anzustellende Versuch zeigt, dass feinstverteiltes, frischgefälltes metallisches Wismut beim Erwärmen Fehlingsche Lösung sofort entfärbt und ebenso wird sehr verdünnte Chamäleonlösung schon in der Kälte beim Umschütteln augenblicklich farblos. Diese beiden charakteristischen Eigenschaften des »Suboxydes« beweisen also gerade das Gegenteil von dem, was Tanatar damit beweisen will; sie sind nur neue Beweise dafür, dass dasselbe metallisches Wismut enthält und keine eigenartige chemische Verbindung ist.

2. Der nichtmetallische Teil des „Suboxydes" enthält beträchtliche Mengen Wasser und Kohlensäure.

Wie es kam, dass S. Tanatar den Wasser- und Kohlensäuregehalt des Suboxydes ganz übersieht (und die Gleichung $3\,BiO = Bi_2O_3 + Bi$ aufstellt), ist hier nicht zu erörtern.

durch vorsichtiges Erhitzen und Zersetzen des Oxalates $Bi_2O(C_2O_4)_2$ darzustellen. Salzsäure hinterliess nahezu $^2/_3$ als metallisches Wismut und 1 Mol Bi_2O_3 wurde aus dieser Substanz mit beinahe derselben Wärmeentwickelung gelöst wie aus BiO. »Es ist also,« schliesst daraus Tanatar, »diese Substanz . . . . ein Gemisch des Suboxydes BiO mit Metall.«

In der Tat folgt aber aus diesen Versuchen nichts weiter, als dass der nichtmetallische Teil derartiger Präparate ungefähr den gleichen prozentischen Wasser- und Kohlensäuregehalt und infolgedessen die gleiche Lösungswärme für 1 Mol Bi_2O_3 besitzt, gleichgültig, in welchem Verhältnis Oxalsäure und Wismutoxyd aufeinander einwirkten.

[1]) Die Gleichung gibt den Vorgang nicht ganz genau wieder. Es entweicht nämlich immer ein wenig CO, welches nicht reduzierend auf das Oxyd eingewirkt hat. Tanatar nimmt deshalb auch »etwas mehr« als die berechnete Menge Oxalsäure. Das stöchiometrische Verhältnis ist, wie man sieht, bei Tanatar ebenso nur durch vorheriges Abwiegen und Messen zustande gekommen wie bei R. Schneiders Oxydul. Vergl. vorliegende Abhandlung, I. Abschnitt, besonders S. 16, 30, 32, 41, 46.

Es ist also notwendig, ein Versäumnis Tanatars nachzuholen und zu ermitteln, welche Zusammensetzung die Hydroxyde und Karbonate des Wismuts bei verschiedenen Temperaturen haben. In der Literatur finden sich darüber verschiedene, aber leider nur zu oft weitauseinandergehende und sich widersprechende Angaben. Der Verfasser bringt daher im folgenden in möglichster Kürze seine eigenen Beobachtungen, soweit sie auf den vorliegenden Fall anwendbar sind.

Das aus verdünnten Wismutsalzlösungen mit Kalilauge bei niederer Temperatur ausgefällte Wismutoxyd entspricht der Formel $Bi_2O_3 \cdot 3\,H_2O$ oder $Bi(OH)_3$.[1])

Nach dem Filtrieren und Auswaschen, im gewöhnlichen Trockenschrank (bei Zutritt der äusseren Luft) bei 100 bis 105°, etwa 1 Stunde erwärmt, enthält dasselbe ungefähr $3^1/_2$ Proz. Wasser ($= Bi_2O_3 \cdot H_2O$ oder $BiO \cdot OH$), ausserdem aber auch beträchtliche Mengen (manchmal nahezu 1 Proz.) Kohlensäure. Bei länger fortgesetztem Erhitzen auf 100° und höher, bis zu 150°, nimmt das Gewicht wieder zu, indem der Wassergehalt zwar ein wenig abnimmt, dafür aber grössere Mengen CO_2 aufgenommen werden, bis die Summe der beiden 5 bis 7 Proz. beträgt. Lässt man dann wieder bei gewöhnlicher Temperatur und bei Luftzutritt stehen, so nimmt dasselbe rasch noch mehr Feuchtigkeit aus der Luft auf. Das Hydroxyd und Karbonat verlieren erst bei hohen Temperaturen von 250 bis 300° Wasser und Kohlensäure vollständig und gehen dabei in gelbes Oxyd Bi_2O_3 über.

Das gelbe Oxyd Bi_2O_3 ist gegen Wasser und Kohlensäure sehr beständig. Auch wenn es fein zerrieben mit Wasser befeuchtet wird, verwandelt es sich nur äusserst langsam in Hydroxyd und Karbonat.

Wird das frischgefällte Hydroxyd $Bi_2O_3 \cdot 3\,H_2O$ bei Abschluss von Kohlensäure im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet, so gibt dasselbe nur langsam Wasser ab und enthält nach 24 Stunden immer noch ungefähr 3 Proz. Wasser.

---

[1]) Das Hydroxyd $Bi_2O_3 \cdot H_2O$ (od. $BiO \cdot OH$) enthält 3,7 Proz. Wasser.
» » $Bi_2O_3 \cdot 2\,H_2O$ » 7,2 » »
» » $Bi_2O_3 \cdot 3\,H_2O$ » 10,6 » »
das Karbonat $(BiO)_2CO_3 \cdot {}^1/_2\,H_2O$ » 1,7 » »
und 8,5 Proz. CO_2.

Man kann dabei beobachten, dass, sobald der Wassergehalt unter 3,6 Proz. (entsprechend $Bi_2O_3 \cdot H_2O$) sinkt, das Präparat sich schwach, aber deutlich gelb färbt. Es entstehen wahrscheinlich geringe Mengen von wasserfreiem Bi_2O_3. Wird dasselbe nachher wieder bei Zimmertemperatur offen der Luft ausgesetzt, so nimmt es rasch Wasser und Kohlensäure aus derselben auf, nach 1 bis 2 Tagen etwa 5 bis 7 Proz. In mit Wasserdampf gesättigter kohlensäurefreier Luft (z. B. neben verdünnter Kalilauge unter einer Glasglocke) steigt der Wassergehalt des aus dem Vakuum genommenen Hydroxydes in mehreren Stunden (längstens 1 bis 2 Tagen) auf 10,7 Proz., sehr genau der Formel $Bi_2O_3 \cdot 3\ H_2O$ oder $Bi(OH)_3$ entsprechend. Beim Befeuchten mit Wasser bildet sich das Trihydroxyd schon nach wenigen Minuten.

Hier ist auch das Verhalten von feinverteiltem metallischen Wismut (das im Suboxyd oder Oxydul enthalten ist) gegen Luft und Feuchtigkeit zu erwähnen. Feinstverteiltes Wismut nimmt (namentlich nach dem Befeuchten) rasch Sauerstoff auf und verwandelt sich oft in wenigen Stunden schon vollständig in weisses Oxydhydrat.[1]) Man kann deshalb das »BiO« nicht offen an der Luft aufbewahren. Das schwarze Oxydul verwandelt sich unter Aufnahme von H_2O und CO_2 aus der Luft sehr bald in eine hellgraue Masse, die sich vollständig in Salzsäure oder Weinsäure löst, da sie nur mehr aus Oxydhydrat und etwas Karbonat besteht.

Das Vorstehende setzt uns in den Stand, das Verhalten des »BiO« bei verschiedenen Temperaturen, seinen Wasser- und Feuchtigkeitsgehalt u. dgl. im voraus festzustellen. Es ist klar, dass man »BiO« durch Erhitzen auf 100° oder 120° nicht wasserfrei erhalten kann, dass dasselbe beim Erhitzen im Kohlensäurestrom weit über 1 Proz. CO_2 aufnimmt, dass es überhaupt leicht Wasser und Kohlensäure aufnimmt, und hartnäckig festhält, dass man endlich bei dem hohen Atomgewicht des Wismuts ein oder einige Prozente Wasser und Kohlensäure nicht ignorieren darf.

Es ist nun auch erklärlich, weshalb Tanatar nur bei vorsichtigem, nicht zu starkem Erhitzen das Suboxyd, d. h. ein hygroskopisches Präparat mit der hinreichenden Menge Wasser

---

[1]) Vergl. S. 28, 29.

und Kohlensäure erhielt und wie es kam, dass bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt des Wismuts (ca. 268°) und andauerndem Erhitzen eine beträchtliche Veränderung stattfindet und sich das Suboxyd, wie er sagt, in ein Gemenge von Metall und (wasserfreiem) Oxyd verwandelt.

Selbstverständlich kann man das hydroxydhaltige Oxydul nicht mit Alkohol und Aether trocknen; bei der Bestimmung des spezifischen Gewichts des »BiO« ist zu beachten, dass dasselbe sehr rasch Wasser aufnimmt usw. Es ist unmöglich, hier auf alle Fehler und Versehen von Tanatar und von Herz und Guttmann besonders hinzuweisen. Es muss genügen, hier einmal die notwendigen Grundlagen und Anhaltspunkte gegeben zu haben, um alle Fragen über das chemische Verhalten des sog. Oxyduls aus ihnen mit Sicherheit beantworten zu können.

Grundverschieden von dem Verhalten des wirklichen Wismutoxyds, welches der Verfasser oben kurz geschildert hat, ist das Verhalten des Oxydes, mit dem Tanatar die Existenz des »BiO« beweisen will. Er argumentiert mit einem Wismutoxyd, das es in Wirklichkeit gar nicht gibt — ein Phantasie-Oxyd, welches als »Nur-Bi_2O_3« auftritt und als »Edeloxyd« die Verbindung mit H_2O und CO_2 verschmäht. Dieses Oxyd existiert ebensowenig wie Tanatars Wismutsuboxyd.

3. Das spezifische Gewicht und die Lösungswärme des »Suboxydes«.

Das Wismutsuboxyd, nach Tanatar durch vorsichtiges Erhitzen dargestellt, enthält noch etwa 4—5 Proz. Wasser und gegen 2 Proz. Kohlensäure (CO_2). Dasselbe besteht zu $^1/_3$ aus metallischem Wismut, der nichtmetallische Teil desselben enthält daher $^1/_3$ mehr, also 6—$7^1/_2$ Proz. Wasser und 3 Proz. CO_2. Die Kunst bei seiner Darstellung besteht darin, ein noch möglichst viel Wasser und CO_2 enthaltendes Präparat zu bekommen, um so niedriger sind dann das spezifische Gewicht und die Lösungswärme, um so grösser »der Unterschied im Energiegehalt« zwischen dem Suboxyd und dem daraus durch starkes Erhitzen nach der Formel

$$3\,BiO = Bi + Bi_3O_3$$

hergestellten Gemenge aus Metall und Oxyd.

Das spezifische Gewicht des Suboxydes ist nach Tanatar 7,153—7,201 bei 19°. »Es ist von dem eines Gemisches (Bi_2O_3 + Bi) verschieden, da für ein solches Gemisch . . . die Zahl 8,653 sich berechnet.« (Für Bi_2O_3 ist 8,15, für Bi 9,776 angenommen).

Der wahre Grund für die Verschiedenheit der spezifischen Gewichte liegt allein darin, dass das eine Mal das Gemenge Bi + Bi_2O_3 Wasser und Kohlensäure enthält und dagegen Tanatars Angaben für das Gemisch Bi_2O_3 + Bi sich auf wasser- und kohlensäurefreie Substanzen beziehen. Auch das spezifische Gewicht des Suboxydes lässt sich aus demjenigen seiner Komponenten berechnen.

Das spezifische Gewicht[1]) eines Präparates (Oxydhydrat mit Karbonat) wiederholt an der Luft und im Trockenschrank getrocknet, mit ungefähr dem gleichen Wasser- und Kohlensäuregehalt wie Tanatars Suboxyd, wurde von mir zu

6,2—6,3 im Mittel 6,25

gefunden. Nimmt man im Suboxyd rund 31 Proz. Metall und 69 Proz. wasserhaltiges Karbonat an, so berechnet sich hieraus für das von Tanatar Suboxyd genannte Gemenge das spezifische Gewicht 7,1.

Man kann auch das spezifische Gewicht derart ermitteln, dass die spezifischen Gewichte des Hydroxydes und Karbonates jedes für sich getrennt ermittelt und dann erst in die Rechnung gesetzt wird.

Das Hydroxyd $Bi_2O_3 \cdot 3\,H_2O$ (mit 10,6 Proz. Wasser) hat das spezifische Gewicht 4,96—4,98; mit 9—10 Proz. Wasser = 5,20.

Ein Kahlbaumsches Präparat $Bi_2O_3 \cdot 3\,H_2O$ (wenig CO_2 enthaltend) zeigte ein spezifisches Gewicht von 5,05.

---

[1]) Die Wismutliteratur enthält keine Angaben über die spezifischen Gewichte und Lösungswärmen der Hydroxyde und Karbonate des Wismuts. Die Bestimmung derselben ist hauptsächlich wegen ihrer wechselnden Zusammensetzung besonders schwierig. Der Verfasser war also gezwungen, die Bestimmungen selbst auszuführen. Alle Angaben gelten für Zimmertemperatur.

Für das Karbonat $(BiO)_2CO_3 \cdot {}^1/_2 H_2O$ wurde von mir gefunden

7,80—7,79.[1])

Für die Berechnung des spezifischen Gewichtes lässt sich die Annahme zugrunde legen, der nichtmetallische Teil desselben bestünde aus Hydroxyd mit ca. 9 Proz. Wasser neben Karbonat $(BiO)_2CO_1 \cdot {}^1/_2 H_2O$, dasselbe bestünde also aus etwa

25 Proz.	Karbonat	vom spezifischen	Gewicht	7,8
45 »	Hydrat	»	»	5,2
30 »	Metall	»	»	9,9

Daraus berechnet sich das spezifische Gewicht 7,2 ebenfalls in Uebereinstimmung mit Tanatar.

Das Hauptargument Tanatars aber ist das thermochemische Verhalten des Suboxydes.

Die Lösungswärme des Suboxydes unter Bildung von 2 Mol $BiCl_3$ gibt er mit 23,876 Kal. im Mittel an. Die Lösungswärme von 1 Mol Oxyd (Bi_2O_3 wasserfrei) fand er zu 35,63 Kal. Die Bildungswärme von 3 Mol Suboxyd aus Wismutoxyd und Metall $Bi_2O_3 + Bi = 3\,BiO$ beträgt also 11,814 Kal.

Die Lösungswärme des wasserfreien Oxydes (Präparat von Kahlbaum) fand ich in Uebereinstimmung mit Tanatar gleich

36,00 — 35,68.

Die Lösungswärme des Hydroxydes ist nach meinen Bestimmungen nur wenig niedriger und für das aus 1 Mol Bi_2O_3 dargestellte Mono- und Trihydrat nur wenig verschieden. Das Hydroxyd mit 4 bis 10,7 Proz. Wassergehalt zeigte die Lösungswärmen

33,47 — 33,23 — 32,80 — 32,45 — 31,86,

im Mittel 32,8 (32,78).

Die oben angegebene Differenz von 12 Kal. lässt sich also durch die Anwesenheit von Hydroxyd allein (an Stelle von Oxyd) nur zum kleinen Teil erklären. Anders jedoch, wenn man die Lösungswärme des Karbonates in Betracht zieht.

---

[1]) Dasselbe verliert an der Luft CO_2 und nimmt H_2O auf. Nach kurzer Zeit zeigt dasselbe das spezifische Gewicht

7,23—7,25.

Die Zusammensetzung solcher Präparate ändert sich ausserordentlich leicht und schnell, was die Ausführung derartiger Bestimmungen ungemein erschwert.

Das aus 1 Mol Bi_2O_3 hergestellte Karbonat

$$(BiO)_2\ CO_3 \cdot {}^1/_2\ H_2O$$

zeigte die Lösungswärme

14,34 — 14,56 — 14,23 — 14,15 Kal.,

das ist also bedeutend weniger, als für Oxyd und Hydrat gefunden wurde.

Die Molekulargewichte des Hydroxydes und Karbonates sind höher als dasjenige des Oxydes, von welchem bei obigen Bestimmungen ausgegangen worden ist. Mit Rücksicht darauf, ist für die weitere Rechnung die Lösungswärme des Hydroxydes mit rund 30,5, diejenige des Karbonates mit 12,8 Kal. in Ansatz zu bringen.

Für das Gemenge von (30⁰ Metall) 25 Proz. Karbonat und 45 Proz. Hydroxyd berechnet sich daher im ganzen durchschnittlich eine Lösungswärme von 23—24 Kal.

Bei der veränderlichen Zusammensetzung des »Suboxydes« bei verschiedenen Temperaturen, seiner Tendenz, Wasser und Kohlensäure anzuziehen oder an die Umgebung abzugeben, seiner grossen Veränderlichkeit überhaupt, geben vorstehende Daten eine vollauf genügende Erklärung für die Grösse seines spezifischen Gewichtes und seines besonderen thermochemischen Verhaltens. Sämtliche Reaktionen und Eigenschaften — mit Einschluss des spezifischen Gewichtes und thermochemischen Verhaltens des von Tanatar dargestellten »Suboxydes« zeigen also, dass es ein Gemenge und keine chemische Verbindung ist.[1])

Bemerkungen zu dem von H. Herz und A. Guttmann hergestellten Wismutoxydul.

Sechs Jahre nach Tanatar publizierten H. Herz und A. Guttmann[2]) ihren ersten Bericht über Wismutoxydulverbindungen. Der Inhalt ist kurz folgender:

---

[1]) Was hier gegen die Existenz des Wismutsuboxydes vorgebracht worden ist, findet analoge Anwendung auch auf das von Tanatar dargestellte Bleisuboxyd (Zeitschr. für anorganische Chemie 27. Bd. S. 304 [1901]) und Kadmiumquadrantoxyd (ebenda **27**, 432). Die nähere Untersuchung derselben hat der Verfasser begonnen, die Ergebnisse werden binnen Jahresfrist erscheinen.

[2]) Ztschr. f. anorg. Chemie **53**, 63 (1907).

Tanatar hat den Nachweis geführt, dass durch Erhitzen von basischem Wismutoxalat ein chemisches Individuum von der Formel BiO entsteht.

Die Frage, ob sich nach R. Schneiders Vorschrift Oxydul darstellen lasse, sei so wenig geklärt, dass eine neue Bearbeitung dieses Gebietes wünschenswert erscheine, zumal jetzt durch Vergleichung des . . . Tanatarschen Oxyduls mit dem Schneiderschen Präparat eine Entscheidung über die Einheitlichkeit des letzteren möglich sei.

Sie stellten nun nach Tanatars und Schneiders Vorschrift BiO dar.

Das spezifische Gewicht des letzteren ist 7,89, Tanatars Oxydul hat getrocknet 7,6. Durch die nahe Uebereinstimmung des spezifischen Gewichts ist bewiesen, dass auch nach Schneiders Vorschrift Oxydul entsteht. Vom thermochemischen Verhalten berichten sie nichts.

Man erhält nach Herz und Guttmann also auch nach R. Schneiders Vorschrift[1]) Wismutoxydul.

»Um aber auch den letzten Zweifel völlig auszuschliessen« (ob BiO oder ein Gemenge von Bi und Bi_2O_3 vorliegt), »haben wir nochmal durch direkte Mengung von Bi und Bi_2O_3 ein Oxydul, ein den Verhältnissen von Bi und O entsprechendes Gemisch, hergestellt und untersucht.«

Sie mengen metallisches Wismut mit gepulvertem Kahlbaumschen Wismutoxyd (I) und fanden, dass dieses Gemenge das

[1]) Auf die früheren Publikationen, welche der Verfasser gemeinsam mit L. Vanino (Ber. d. D. chem. Ges. **31**, 1113, 2267; **32**, 1072) veröffentlichte, hat R. Schneider im Journ. prakt. Chem. **58**, 562 (1898); **60**, 525 (1899) erwidert und versucht, die Existenz des BiO zu verteidigen. Ohne aber zur Sache etwas Neues zu bringen, wiederholte er nur seine früheren Angaben in Pogg. Ann. **88**, 45 und **91**, 404.

Herz und Guttmann haben BiO nach der von Schneider im Jahre 1899 (l. c.) als am geeignetsten empfohlenen Methode durch Reduktion von suspendiertem Wismuthydroxyd mit alkalischer Zinnchlorürlösung dargestellt. Diese Methode ist keine Verbesserung (vergl. vorliegende Abhandlung S. 22—25). Sie erschien zwar R. Schneider geeignet, den letzten Rest von Zinn aus dem BiO zu entfernen, aber es handelt sich hier gar nicht darum, ob dieses noch Spuren von Zinn enthält, sondern vielmehr darum, ob überhaupt BiO gebildet wird.

spezifische Gewicht hat, wie es sich aus seinen Komponenten (metallischem Bi und wasserfreiem Bi_2O_3) berechnen lässt, nämlich 8,9, und dass es ein Gemenge war, konnte man auch deutlich sehen.

Welcher Zweifel eigentlich durch diese Manipulationen gehoben werden soll, ist unerfindlich. Wie man innige Gemenge herstellt, »um auch den letzten Zweifel völlig auszuschliessen«, ist in vorliegender Abhandlung S. 24, 25 angegeben, und hätten Herz und Guttmann, Tanatar und Schneider nur einige wenige derartige Versuche, auch nach nicht stöchiometrischen Verhältnissen angestellt, so wäre dieses der kürzeste und sicherste Weg für sie gewesen, einen Einblick in die wahre Natur und Zusammensetzung des Wismutoxyduls (und seiner Verbindungen) zu gewinnen.

Auch das Sulfür haben Herz und Guttmann dargestellt in folgender Weise:

Ueber Wismutoxydul, das entweder nach der Tanatarschen oder Schneiderschen Methode dargestellt worden war, wird trockener, luftfreier Schwefelwasserstoff geleitet und in einem Bombenrohre bei ca. 120° erhitzt, es entsteht BiS mit dem spezifischen Gewicht 7,6 bis 7,8.

An diese Entdeckung knüpfen Herz und Guttmann die merkwürdigen Sätze:

»In diesem Falle kann man die Dichte nicht als ein Moment heranziehen, durch das man die chemische Verbindung BiS von einem Gemenge $1\,Bi_2O_3 + 1\,Bi$ unterscheiden kann, denn der für das Gemenge berechnete Wert des spez. Gewichtes entspricht etwa den obigen Zahlen. Wir glauben aber auch eines besonderen Beweises, dass der von uns hergestellte Körper das Sulfür vorstellt, nicht zu benötigen, da wir keinen Grund sehen, nach dem bei der Zersetzung des als einheitlich charakterisierten Oxyduls durch Schwefelwasserstoff ein Gemenge von gerade äquivalenten Verhältnissen Metall und Sulfid entstehen soll.«

Kurz vorher aber haben sie die Einheitlichkeit des Oxyduls allein aus dem spezifischen Gewicht bewiesen! — Herz und Guttmann haben übrigens später selbst das BiS als einheitliche Verbindung aufgegeben.

Die ganze Arbeit von Herz und Guttmann hat Tanatars Suboxyd zur Voraussetzung und fällt mit diesem in sich zusammen.

Von einer weiteren Besprechung dieser Arbeit kann hier abgesehen werden, die Fehler und Fehlschlüsse in derselben sind an der Hand der vorstehenden Ausführungen leicht zu erkennen und nachzuweisen.

Das gleiche gilt auch für alle übrigen Beobachtungen, bei welchen man die Bildung von Wismutoxydul vermutet hat.

Anhang.

Neue quantitative Methoden.

I. Zur quantitativen Bestimmung der Quecksilberoxydsalze mit unterphosphoriger Säure.

Die allgemein gebräuchliche Methode zur Bestimmung der Quecksilberoxydsalze mit phosphoriger Säure bedingt bekanntlich ein Stehenlassen von zwölf Stunden. In diesem verhältnismässig langen Zeitraum liegt ein Nachteil der sonst einwandfreien Methode.

Im folgenden ist eine rascher ausführbare Methode angegeben, und zwar mittels der in neuerer Zeit häufiger zu quantitativen Bestimmungen benützten unterphosphorigen Säure.

Quecksilberchlorid und unterphosphorige Säure bilden in allen Verhältnissen zunächst Kalomel, welches je nach den Bedingungen früher oder später in metallisches Quecksilber übergeht. Weitere methodisch angestellte Versuche ergaben folgende Resultate.

Versetzt man 1 cm^3 einer 6proz. Lösung mit zwei Tropfen käuflicher unterphosphoriger Säure vom spezifischen Gewicht 1,15, so tritt eine unvollständige Abscheidung von Kalomel ein; fügt man dagegen vier Tropfen vom Reagens hinzu, so erfolgt in wenigen Minuten eine vollständige Fällung des Chlorids als Chlorür, wie eine Prüfung des Filtrates ergab. Bei grösserem Säurezusatz tritt in sehr kurzer Zeit, insbesondere wenn man denselben rasch hinzufügt, eine Abscheidung von elementarem Quecksilber ein.

Die überraschende Leichtigkeit, mit welcher sich Quecksilberchlorid mit unterphosphoriger Säure in Kalomel überführen lässt, gab Veranlassung, die Bedingungen festzustellen, welche eine quantitative Bestimmung ermöglichen. Zu diesem Zwecke wurde eine Sublimatlösung, welche im Liter 6,639 g enthielt, nach und nach unter kreisender Bewegung mit einer Lösung von unter-

phosphoriger Säure versetzt. Nach dem Absetzen des Niederschlages wurde derselbe filtriert und im übrigen wie bei der Bestimmung mit phosphoriger Säure verfahren.

Quantitative Belege.

Angewandt	gefunden	berechnet	Theorie Hg
10 cm^3 = 0,6639 $HgCl_2$ = 0,5771 HgCl	0,5779	73,95	73,85%
10 » = 0,6639 » = 0,5771 »	0,5783	74,00	73,85%

Die vorstehenden Zahlen geben befriedigende Resultate und beweisen, dass eine quantitative Bestimmung möglich ist. Allein beim geringsten Ueberschuss von unterphosphoriger Säure scheidet der Niederschlag Quecksilber ab.

Nach zahlreichen Versuchen wurde gefunden, dass diesem Uebelstand leicht abgeholfen werden kann, wenn man die Reaktion bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd vornimmt.

Lässt man nämlich auf eine mit Wasserstoffsuperoxyd versetzte Lösung unterphosphorige Säure einwirken, so scheidet sich ebenfalls in kürzester Zeit sämtliches Quecksilber als Chlorür ab und dieses erweist sich auch bei einem geringen Ueberschuss der Säure als beständig; diese Reaktion empfiehlt sich also zur quantitativen Bestimmung besser als die erste.

Zur praktischen Ausführung der Methode versetzt man die Quecksilberoxydsalzlösung mit Wasserstoffsuperoxyd und setzt vorsichtig unterphosphorige Säure zu; der sich sofort bildende Niederschlag wird nach dem vollständigen Absitzen auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, mit kaltem Wasser sorgfältigst bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

Analysen.

Angewandt	0,6639 g $HgCl_2$	=	0,577 g HgCl		
	= 73,85 Proz. Hg.				
Gefunden	0,5775 HgCl	=	73,85	Proz.	Hg
	0,5779 »	=	73,93	»	»
	0,5770 »	=	73,80	»	»
	0,5779 »	=	73,93	»	»
	0,5771 »	=	73,82	»	»
	0,5783 »	=	73,89	»	»

Angewandt 0,13546 $HgCl_2$ = 73,85 Proz. Hg
= 0,11775 $HgCl_2$
Gefunden 0,13543 HgCl = 73,84 Hg
0,13581 » = 73,99 »

Die Brauchbarkeit der Methode ist damit bewiesen. Der Vorteil derselben liegt in der raschen Ausführbarkeit gegenüber den bisher üblichen Bestimmungen mit phosphoriger Säure. Beachtenswert ist, dass bei einer Quecksilbernitratlösung ein grösserer Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd nötig ist. Eine 6proz. Nitratlösung bedarf für 10 cm^3 ungefähr 30 cm^3 Wasserstoffsuperoxyd, während eine gleichprozentige Chloridlösung nur 10 cm^3 nötig hat.

Bemerkung. Das käufliche Wasserstoffsuperoxyd ist häufig durch Kieselsäure etc. verunreinigt und verstopft die Filter. Es ist daher ratsam, dasselbe vor dem Gebrauch zu filtrieren.

II. Zur Bestimmung der Quecksilberoxydsalze mittels phosphoriger Säure.

Im vorstehenden wurde über die Einwirkung der unterphosphorigen Säure auf Quecksilberoxydsalze in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd berichtet. Auf Grund dieser Reaktion ist eine quantitative Bestimmung der genannten Salze möglich. Im Anschluss daran wurde auch die Einwirkung phosphoriger Säure auf Quecksilbersalze bei Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd untersucht und gefunden, dass auch diese Reaktion bei höherer Temperatur in kürzester Zeit quantitativ verläuft.

Phosphorige Säure scheidet bekanntlich nach 12stündigem Stehen in der Kälte aus Quecksilberchloridlösung Kalomel aus; Wärme, die den Prozess beschleunigen würde, ist wegen Bildung von elementarem Quecksilber zu vermeiden. Nimmt man nun diese Reaktion in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd vor, so zeigt sich das ausgeschiedene Quecksilberchlorür selbst bei Wasserbadtemperatur beständig und die vollständige Abscheidung des Kalomels vollzieht sich in wenigen Minuten.

Die Reaktion führt man in der Weise aus, dass man die quecksilberhaltige Flüssigkeit mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd vermischt, mit phosphoriger Säure versetzt und auf

dem Wasserbad erwärmt, bis sich der in grossen weissen Flocken (nach etwa 3 Minuten) abscheidende Niederschlag zusammenballt und die überstehende Flüssigkeit vollkommen geklärt ist (was meist schon nach 4 bis 5 Minuten der Fall ist). Hierauf sammelt man den Niederschlag auf gewogenem Filter und verfährt in bekannter Weise.

Analytische Belege.

Angewandt: 0,6773 $HgCl_2$ = 0,5888 HgCl; 73,85 Proz. Hg
Gefunden: 1. 0,5897 HgCl = 73,96 Proz. Hg
2. 0,5888 » = 73,85 » »
3. 0,500 » = 74,01 » »
Angewandt: 0,3559 $HgCl_2$
Gefunden: 0,3093 HgCl = 73,82 Proz. Hg
0,3099 » = 73,97 » »

Die kurze Zeitdauer der Ausführung spricht für die Methode.

Wie Wasserstoffsuperoxyd wirken auch andere Oxydationsmittel, z. B. verdünnte Salpetersäure und Chlorwasser. Diese Zusätze sind jedoch ohne praktische Bedeutung, da dieselben im Ueberschuss eine lösende Einwirkung auf das gebildete Kalomel besitzen. Bei vorsichtigem Zusatz berechneter Mengen sind allerdings quantitative Bestimmungen möglich. So ergaben z. B. Versuche mit verdünnter Salpetersäure folgende Zahlen:

Angewandt: 0,3355 $HgCl_2$
Gefunden: 0,30887 HgCl = 73,73 Proz. Hg; Theorie 73,85 Proz.
» 0,31000 » = 74,00 » » » 73,85 »

III. Trennung von Quecksilber- und Wismutsalzen mit unterphosphoriger Säure und Wasserstoffsuperoxyd.

Versetzt man eine schwach salzsaure Lösung von Quecksilberchlorid und Wismutoxydchlorid mit einer Mischung von unterphosphoriger Säure und Wasserstoffsuperoxyd (1 Tropfen käuflicher unterphosphoriger Säure auf 1 cm^3 Wasserstoffsuperoxyd, so scheidet sich Quecksilber quantitativ als Kalomel ab, während das Wismut gelöst bleibt und mit einem erneuten Zusatz von unterphosphoriger Säure gefällt wird. [1])

[1]) Vgl. Muthmann und Mawrow, Ztschr. anorg. Chemie **13**, 209.

Dieses ist das Prinzip der Methode.

Die praktische Ausführung gestaltet sich folgendermassen: Man gibt zur Lösung genannter Salze einen Ueberschuss obiger Mischung, filtriert nach ungefähr einstündigem Stehen das gebildete Kalomel ab, wäscht zur vollständigen Entfernung der Wismutlösung rasch (unter möglichstem Luftabschluss!) mit verdünnter Salzsäure und schliesslich mit kaltem Wasser aus und trocknet bei 105°.

Das Filtrat, welches das Wismut, Wasserstoffsuperoxyd und Salzsäure enthält, wird zur Entfernung der störenden Salzsäure und des Wasserstoffsuperoxydes unter Erwärmen mit Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. Hierauf wird nochmals unterphosphorige Säure hinzugefügt und unter beständigem Umrühren über der freien Flamme so lange erwärmt, bis sich die Flüssigkeit unter Bildung eines schwarzen Niederschlages vollkommen geklärt hat und auf Wasserzusatz keine weisse Trübung mehr entsteht. Dabei ist es zweckmässig, gleich anfangs den schwammigen Niederschlag durch Druck mit dem Glasstabe in eine metallisch kompakte Masse überzuführen, weil sonst der ursprünglich abgeschiedene Niederschlag von schwammig-poröser Beschaffenheit ausserordentlich leicht einer partiellen Oxydation beim Trocknen unterliegt, ein Umstand, den schon Classen bei der elektrolytischen Bestimmung der Wismutsalze beobachtete. Hierauf filtriert man auf ein gewogenes Filter oder durch einen Gooch-Tiegel, wäscht mit Wasser und Alkohol aus und trocknet bei 105°.

Resultate der Methode.

Angew. Substanz: 1,0337 $HgCl_2$ und 0,7947 BiOCl

Berechnet: 0,8986 HgCl = 73,85 Proz. Hg u. 0,6371 Bi = 80,17 Proz.

Gefunden: 0,8977 HgCl = 73,79 » » » 0,6379 » = 80,27 »
0,8984 » = 73,84 » » » 0,6369 » = 80,14 »
0,8986 » = 73,85 » » » 0,6372 » = 80,18 »
0,8998 » = 73,95 » » » 0,6377 » = 80,24 »
0,8983 » = 73,83 » » » 0,6364 » = 80,08 »

Die Resultate sind einwandfrei. Die Analysen rasch ausführbar.

IV. Ueber die Bestimmung des Wismuts mit alkalischer Formalinlösung.

Wenn man eine Wismutsalzlösung mit alkalischer Formaldehydlösung zusammenbringt und dieselbe unter stetem Umrühren erwärmt, so wird sämtliches Wismut als Metall ausgeschieden.

Diese Tatsache ermöglicht eine quantitative Bestimmung des Wismuts, welche an Genauigkeit den in Verwendung stehenden Bestimmungsmethoden nicht nachsteht, an Bequemlichkeit und Einfachheit der Ausführung viele derselben übertrifft.

Zur Ausführung der Analyse erwärmt man die schwach saure Wismutsalzlösung mit Formalin und einem starken Ueberschuss von, etwa 10 prozent., Natronlauge unter Umrühren auf dem Wasserbad, bis sich die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit vollkommen geklärt hat, und erhitzt schliesslich wenige Minuten unter erneutem Zusatz von Formaldehyd und Alkali auf offener Flamme.

Hierauf dekantiert man wiederholt mit Wasser, kocht abermals, sucht das teils pulverig, teils schwammig abgeschiedene Wismut durch Drücken und Reiben mit dem Glasstab grösstenteils zu metallischen Klümpchen zu vereinigen, sammelt die Metallpartikelchen auf einem gewogenen Filter oder Gooch-Tiegel, wäscht mit absolutem Alkohol nach, trocknet bei 105° und wägt. Noch zu erwähnen ist, dass hie und da, besonders bei zu langem Kochen über der freien Flamme, eine Gelbfärbung der Flüssigkeit eintreten kann, die jedoch keinen Einfluss auf das Analysenresultat ausübt.

Analysen.

I. Ang. Subst. 1,278 Wismutnitrat = 0,5491 Bi.
Gefunden: 1. 0,5494 Bi = 42,99 Proz.; Theorie 42,96 Proz.
2. 0,5495 » = 43,00 »
3. 0,5485 » = 42,92 »

II. Ang. Subst. 1,7356 Wismutnitrat = 0,7457 Bi.
Gefunden: 0,7463 Bi = 44,00 Proz. Theorie 42,96 Proz.
0,7447 » = 42,91 »
0,7457 » = 42,96 »

V. Ueber die Einwirkung von alkalischer Zinnchlorürlösung auf Bleisalze.

Im Anschlusse an die Untersuchungen über Wismutoxydul[1]) wurden auch Versuche über die Einwirkung von Stannochlorid auf Bleisalze angestellt, die zu dem Resultate führten, dass eine genügende Menge von Zinnchlorür und viel Natronlauge auch aus Bleisalzlösungen beim Erwärmen alles Blei als Metall abzuscheiden vermag.

Bei diesen Versuchen wurde eine Bleinitratlösung mit Zinnchlorür und einem starken Ueberschuss von 10 prozent. Natronlauge versetzt und unter stetem Umrühren auf offener Flamme bis zum Kochen erhitzt. Sobald sich das Blei aus der erwärmten Flüssigkeit absetzte, wurde dieselbe von der Flamme entfernt und durch fortgesetztes Umrühren das Blei zu metallischen Klümpchen vereinigt. Nach kurzem Stehen wurde die überstehende bläulichgrau gefärbte Flüssigkeit vorsichtig dekantiert und das zurückbleibende Blei mit 5 prozent. Schwefelsäure versetzt. Alsdann wurde wiederholt mit verdünnter Schwefelsäure dekantiert; durch diese Behandlung wurde das Blei vom Zinn befreit ohne selbst wesentlich angegriffen zu werden. Das Blei wurde dann durch Drücken mit dem Glasstab in metallisch glänzende Plättchen übergeführt, aufs Filter gebracht, mit ausgekochtem Wasser und absolutem Alkohol nachgewaschen und bei 105° getrocknet.

Resultate.

I. Ang. Subst. 1,7612 Bleinitrat = 1,1009 Blei; 62,51 Proz.
Gefunden: 1,0977 Blei = 62,33 Proz.
1,0981 » = 62,35 »
1,0966 » = 62,26 »

II. Ang. Subst. 1,6831 Bleinitrat = 1,0521 Blei; 62,51 Proz.
Gefunden: 1,0539 Blei = 62,62 Proz.
1,0553 » = 62,70 »

[1]) Vorliegende Abhandlung S. 17 ff. auch S. 8 und 9.

VI. Zur quantitativen Bestimmung des Goldes mittels unterphosphoriger Säure.

Bekannt ist, dass unterphosphorige Säure aus Goldlösungen elementares Gold abscheidet. Ein qualitativer Versuch zeigt, dass die Reaktion zu den empfindlichsten Reaktionen auf Gold gerechnet werden kann.

Versuche ergaben, dass mit dem genannten Reagens in einfachster Weise der Gehalt einer Goldlösung ermittelt werden kann.

Man fügt zu der Goldlösung eine Lösung von unterphosphoriger Säure und erwärmt auf dem Wasserbad. Das ausgeschiedene metallische Gold wird abfiltriert, ausgewaschen und in einem gewogenen Tiegel geglüht und gewogen.

Analysen.

Ang. 0,3609 Goldchlorid = 0,2343 Gold = 64,90 Proz.
Gefunden: 0,2340 Au = 64,83 Proz.
0,2343 » = 64,90 »
0,2349 » = 65,08 »

Dieses Verfahren besitzt vor der bekannten Ferrosulfatmethode den Vorzug, dass sich das Gold bedeutend leichter auswaschen lässt als das mit Eisen verunreinigte.

Grosse Mengen von Salzsäure oder von Chloriden beeinträchtigen die Genauigkeit der Methode wesentlich.